Brest 1975

Série B
N° d'ordre : 24
N° de série: 20
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11 031

THESE

présentée

À L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES, MENTION CHIMIE

par

Marie-Thérèse YOUINOU

Contribution à l'étude de la coordination d'anions organophosphorés dans quelques complexes du cobalt(II), du nickel(II), et du zinc(II)

Soutenue le 18 mars 1975 devant la commission d'examen

Mr J.E. GUERCHAIS	Président
Mr D. GRANDJEAN Mr G. KAUFMANN	Rapporteurs
Mme J. COURTOT-COUPEZ Mr G. STURTZ	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545814_0031

Série B
N° d'ordre : 24
N° de série: 20
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11 031

THESE

présentée

À L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES, MENTION CHIMIE

par

Marie-Thérèse YOUINOU

Contribution à l'étude de la coordination d'anions organophosphorés dans quelques complexes du cobalt(II), du nickel(II), et du zinc(II)

Soutenue le 18 mars 1975 devant la commission d'examen

Mr J.E. GUERCHAIS	Président
Mr D. GRANDJEAN Mr G. KAUFMANN	Rapporteurs
Mme J. COURTOT-COUPEZ Mr G. STURTZ	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

PRÉSIDENT : M. QUERRÉ JULIEN

DIRECTEURS DE THÈSE EN SCIENCES POUR L'ANNÉE 1974-1975

---

professeurs :	M. BOCLE Jean	(mathématiques)
	M. JOHANNIN Pierre	(physique)
	M. BELLON Louis	(chimie)
	M. QUERRE Julien	(mathématiques)
	Mme MOREAU Mireille	(biologie)
	M. DIDIER Jean	(géologie)
	M. PERESSE Joseph	(physique)
	M. SAUMAGNE Pierre	(chimie)
	Mme COURTOT Jacqueline	(chimie)
	M. COURTOT Pierre	(chimie)
	M. LE FLOCH Jean	(océanographie)
	M. GUERCHAIS Jacques	(chimie)
professeurs sans chaire :	Mme JOHANNIN Andrée	(physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(biologie)
	M. SERPOLAY Roger	(physique)
	M. BABIN Claude	(géologie)
	M. CHEZE Claude	(physique)
	M. GENIN Robert	(physique)
	M. PEYRAUD Claude	(biologie)
	M. STURTZ Georges	(chimie)
	M. BERTHE Guy	(mathématiques)
	Mme GENIN Janine	(physique)
	M. PENOT Michel	(biologie)
	M. WOLFF Claude	(physique)
	M. PICARD Elie	(physique)
maîtres de conférences :	M. QUIVY Denis	(physique)
	M. LUCAS Albert	(biologie)
	M. RENOUX André	(physique)
	M. BROISE Michel	(mathématiques)
	M. PELHATE Joseph	(biologie)
	M. LAURANSAN Jacques	(chimie)
	M. GRAVELLE Michel	(géologie)
	M. BOUVIER Pierre	(physique)
	M. COUDEVILLE Henri	(physique)
	M. SAVARY Gérard	(physique)
	M. GUGLIELMETTI Robert	(chimie)
	M. BOLLEY Pierre	(mathématiques)
	M. CARVALLO Michel	(mathématiques)
	M. CLERET Jean-Jacques	(biologie)
	M. GLEMAREC Michel	(océanographie)
	M. TOURNEMINE Georges	(mathématiques)
	M. BOURGEOIS Claude	(biologie)
maîtres de recherches au C.N.R.S.	M. MOREAU Claude	(biologie)
	M. CHAURIS Louis	(géologie)

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie inorganique moléculaire de l'Université de Bretagne Occidentale. Monsieur le professeur J.E. GUERCHAIS m'a proposé ce sujet et l'a dirigé jusqu'à son terme. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements respectueux.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur G. KAUFMANN, maître de recherches au C.N.R.S. à l'Université de Strasbourg, qui a accepté de parrainer mon entrée au Centre National de la Recherche Scientifique. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués dans la rédaction de ce mémoire.

Monsieur D. GRANDJEAN, professeur à l'Université de Rennes, a bien voulu s'intéresser à cette étude et juger ce travail. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je remercie vivement Madame J.COURTOT-COUPEZ, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, pour la bienveillance qu'elle m'a toujours témoignée et pour sa participation au jury.

Je suis reconnaissante à Monsieur G. STURTZ, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, de m'avoir initiée à la synthèse des composés organophosphorés et de siéger au jury. Que l'équipe de son laboratoire soit également remerciée pour l'accueil qu'elle m'a toujours réservé.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues et amis qui, à divers titres, m'ont prêté leur concours et manifesté leur sympathie au cours de ces recherches. Je citerai notamment Madame M. LOUËR du laboratoire de cristallochimie de Rennes pour l'aide qu'elle m'a apportée en déterminant la structure cristalline d'un composé et Madame F. LE FLOC'H pour sa patiente collaboration technique que j'ai particulièrement appréciée au cours de l'étude sur monocristaux.

Je ne saurais oublier Madame J. L'HELGOUARC'H, secrétaire du département de chimie, pour son concours amical ainsi que le personnel de l'atelier de reprographie à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

pages

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I. ÉTUDE D'HALOGÉNO ET PSEUDOHALOGÉNO-COMPLEXES TÉTRACOORDINÉS DU ZINC(II), DE TYPE {ZnXL}

I.1. INTRODUCTION 7

I.2. ETUDE DE L'ARRANGEMENT DES COORDINATS AUTOUR DE L'ION METALLIQUE 8

I.3. ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 13

I.4. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES COMPOSES ... 21

I.5. CONCLUSION 23

CHAPITRE II. ÉTUDE D'HALOGÉNO ET PSEUDOHALOGÉNO-COMPLEXES PENTACOORDINÉS DU COBALT(II) {CoXL} ET DU ZINC(II) {ZnXL}. RÔLE DE L'EAU DANS LES COMPLEXES HEXACOORDINÉS $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$

II.1. INTRODUCTION 25

II.2. ETUDE DE COMPLEXES PENTACOORDINES {MeXL} 26

II.3. ETUDE DE COMPLEXES HEXACOORDINES $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$ 33

II.4. ETUDE DE LA STABILISATION DE LA PENTACOORDINENCE 37

II.5. CONCLUSION 40

CHAPITRE III. ÉTUDE DE COMPLEXES HEXACOORDINÉS DE TYPE $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$

III.1. INTRODUCTION 41

III.2. RESULTATS ANALYTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES .. 43

III.3. JUSTIFICATION DE LA FORMULE PROPOSEE 45

III.4. ETUDE DE L'ENTOURAGE DE L'ANION COMPLEXE ET DISCUSSION 49

III.5. CONCLUSION 51

CHAPITRE IV. ÉTUDE DE NITRATOCOMPLEXES HEXACOORDINÉS DE TYPE $\{Me(NO_3)L\}$

IV.I. INTRODUCTION 53

IV.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLOGRAPHIQUES .. 55

IV.3. ETUDE DE LA COORDINATION DE NO_3^- 58

IV.4. ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DES COMPLEXES 63

IV.5. RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONCLUSION ... 69

CONCLUSION GÉNÉRALE 71

BIBLIOGRAPHIE 75

DÉSIGNATION DES COORDINATS ORGANIQUES

LH: $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_2R$

L_aH : R = $N(CH_3)_2$

L_bH : R = $N(C_2H_5)_2$

L_cH : R = $\overline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$

L_dH : R = $\overline{NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$

NOTATIONS UTILISÉES EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN

ν : vibration de valence

δ : vibration de déformation dans le plan

π : vibration de déformation hors du plan

s : symétrique; as : asymétrique; d : doublement dégénéré;

tF : très fort; F : fort; M : moyen; Mf : moyen faible;

f : faible; tf : très faible; ép. : épaulement.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'intérêt porté à la chimie de coordination n'est plus à démontrer; que les études soient orientées dans le but d'éventuelles applications industrielles ou d'une meilleure connaissance intrinsèque des entités que constituent les composés de coordination, toutes concourent à développer cet aspect de la chimie. Selon la fiabilité des méthodes d'investigation utilisées, il est possible de préciser de façon plus ou moins efficace la nature des liaisons chimiques et/ou leur arrangement géométrique. Dans ce travail - par un choix approprié du matériel chimique et des techniques d'études - nous nous sommes proposé d'apporter notre contribution à une meilleure détermination des liens étroits existant entre l'ion métallique et les coordinats.

La pierre de base de cette étude est constituée par un coordinat communément appelé γ-amino β-cétophosphonate, de type $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_2R$, R étant un radical à fonction azotée, soit aliphatique R = $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, soit cyclique R = $\overline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$ (morpholino), $\overline{NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ (pipéridino). Si un tel choix fût sans doute conjoncturel (1), son intérêt, néanmoins, était triple :

1. Du point de vue chimique, un potentiel de trois atomes donneurs dans l'agent complexant était en soi une donnée susceptible d'orienter nos recherches à la fois dans la détermination du ou des centres d'attaque choisis en présence de différents ions métalliques et dans les conséquences de ce choix sur la stéréochimie de nos complexes. Nous avons été amené à préciser les facteurs contrôlant les modifications structurales inhérentes à ces effets et ce, essentiellement, par l'étude des propriétés magnétiques et spectroscopiques des composés isolés.

2. Du point de vue comparatif avec d'autres coordinats polydentés de structure proche. Dans cette optique, la chimie des β-dicétones $R'COCH_2COR'$ occupe une place importante; leur rôle de chélate leur confère en particulier une grande réactivité (2). Notre but n'est pas de répertorier ici tous les agents chélatants pouvant présenter certaines analogies avec les coordinats présentement étudiés; une telle liste serait d'ailleurs difficilement exhaustive. Il est donc nécessaire de limiter nos comparaisons aux molécules qui possèdent au moins deux points d'attache "potentiels" identiques, provenant, qui plus est, des mêmes fonctions - au sens organique. Avec pour point commun le squelette de base $>POCH_2CO-$ spécifique des β-cétophosphonates, il nous a semblé judicieux de replacer des γ-amino β-cétophosphonates de diéthyle,

- par rapport à l'acétonyl phosphonate de diéthyle $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_3$ qui intervient sous forme de coordinat anionique bidenté dans des complexes du type $\{ZnL_2\}_n$, $\{CoL_2\}_3$ et $\{NiL_2\}_3$, étudiés par COTTON et coll. (3-5). La substitution d'un atome hydrogène du radical CH_3 par une fonction aminée, désignée par R dans l'écriture ci-dessus, sera-t-elle un facteur déterminant dans la stoechiométrie et la stéréochimie des nouveaux complexes ? Le troisième site donneur ainsi introduit sera-t-il effectivement utilisé par l'ion métallique ou ce radical R aura-t-il une simple influence stérique ?

- par rapport au N,N-diméthyl carbamoyl méthyl phosphonate de diméthyle $(CH_3O)_2POCH_2CON(CH_3)_2$ qui conduit aux dérivés $\{MeL_3\}(ClO_4)_2$ avec $Me^{2+} = Co^{2+}$, Ni^{2+}; la formation du cycle de chélation serait due à la coordination des atomes d'oxygène des groupes phosphoryle et carbonyle (6). L'insertion d'un pont méthylène entre deux des groupes éventuellement donneurs aura-t-elle quelque influence sur le pouvoir complexant de ces coordinats ?

Si l'on se réfère à ces travaux, une analyse des réactions spécifiques au modèle étudié devrait permettre d'établir une échelle relative au caractère plus ou moins fort des coordinats β-cétophosphonates.

3. Du point de vue application pratique :

Les composés organophosphorés, à haut poids moléculaire par leurs radicaux alkyles en particulier, tels par exemple le méthylène diphosphonate de tétraalkyle $(RO)_2POCH_2PO(OR)_2$ avec R = C_4H_9 ou C_5H_{11}, le N,N-diéthyl carbamoyl phosphonate de dialkyle $(RO)_2POCON(C_2H_5)_2$ avec R = C_4H_9 ou C_8H_{17}, ou encore le N,N-diéthyl carbamoyl méthyl phosphonate de dibutyle $(C_4H_9O)_2POCH_2CON(C_2H_5)_2$, peuvent être utilisés comme extracteurs bidentés de certains actinides et lanthanides (7,8). Cette orientation n'a pas été exploitée; elle aurait pu permettre quelque application.

Il est admis que, hormis le choix du coordinat, celui des ions métalliques est primordial dans le type de l'arrangement résultant de la création de liaisons de coordination. Les complexes du zinc(II) par exemple manifestent une préférence marquée pour l'entourage tétraédrique; cependant l'existence des nombres de coordination cinq ou six reste courante (9). Par contre, avec l'ion nickel(II), la géométrie octaédrique serait favorisée en raison de la stabilisation du champ de coordinat. Imposer à un complexe une symétrie donnée par une recherche conjuguée de l'ion métallique et du coordinat adéquats n'était guère notre objectif. Dans le cadre de ce travail nous avons opté pour le cobalt(II), le nickel(II) et le zinc(II) comme supports de réaction :

- le cobalt(II) et le nickel(II), de configuration d^7 et d^8, pouvaient se prêter à une approche de la stéréochimie des complexes par l'étude des transitions d-d;
- avec le zinc(II), de configuration d^{10}, la méthode de résonance magnétique nucléaire était aisément accessible.

Les premiers complexes isolés au début de cette étude admettant la stoechiométrie {ZnXL}, il était prévisible que le remplacement de l'halogénure ou du pseudohalogénure X^- par un ion polyatomique potentiellement multidenté, tels $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, ClO_4^-, fréquemment usités, provoquerait des modifications dans la stéréochimie résultante. Les essais

de synthèses étant positifs avec les nitrates et les perchlorates métalliques, nos investigations ont été étendues aux complexes contenant

- ClO_4^- qui est connu pour la faiblesse de son pouvoir donneur (10);
- NO_3^- qui présente l'avantage d'être versatile, c'est-à-dire susceptible d'intervenir théoriquement sous plusieurs formes : monodentée, bidentée, tridentée et pontée (11).

Dans le présent travail, un amalgame des trois paramètres que nous venons de définir - à savoir coordinat organique, coordinat X^- et ion métallique - a permis d'aboutir à quatre entités foncièrement différentes par leur stéréochimie et parfois même leur stoechiométrie. Une telle diversité obtenue autour de ces γ-amino β-cétophosphonates constitue sans doute l'originalité marquante de cette étude, dont nous ne retiendrons ici que l'essentiel, certains travaux étant déjà publiés ou soumis pour publication (12-16). Chacune de ces entités sera le centre d'intérêt d'une des quatre parties de ce mémoire consacrées successivement :

- aux halogéno et pseudohalogénocomplexes *tétracoordinés du zinc(II)* $\{ZnXL\}$, stabilisés par les coordinats à radical R aliphatique, en l'occurrence L_a^- et L_b^-;
- aux complexes *pentacoordinés* $\{MeXL\}$, *soit du cobalt(II)* si X^- est un halogénure ou un pseudohalogénure et L^- un coordinat suffisamment encombré - à savoir L_b^-, L_c^- et L_d^- - *soit du zinc(II)* avec X^- coordinat halogéno et L^- coordinat à radical R cyclique. Dans ce même chapitre sera analysée l'influence d'une molécule d'eau sur la stéréochimie des pseudohalogénocomplexes du cobalt(II) dans le cas particulier où R est le groupement morpholino;
- à quelques nitrates et perchlorates de *cobalt(II) et de nickel(II) hexacoordinés* $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$. Ce chapitre sera avant tout une justification de la formulation proposée;
- aux nitratocomplexes du *cobalt(II), du nickel(II) et du zinc(II) hexacoordinés* $\{Me(NO_3)L\}$. La coordination de NO_3^- fera l'objet d'une attention particulière.

Pour ces quatre types de complexes, le problème de l'entourage de l'ion métallique a été abordé par l'étude des données physico-chimiques relatives à ces composés; une description, sans doute globale, de la géométrie réelle sera proposée et ce, bien que les méthodes utilisées (RMN, spectroscopie dans le visible, l'infrarouge et le Raman, magnétisme, conductivité, spectrométrie de masse ou ébulliométrie) ne permettent pas des démonstrations aussi rigoureuses que celles obtenues par voie cristallographique ; en conséquence, nos hypothèses de structure doivent être considérées comme telles.

Dans chaque série, nous avons complété ces résultats - peut-être par excès de purisme - par une identification des variétés cristallines isolées.

CHAPITRE I

ÉTUDE D'HALOGÉNO ET PSEUDOHALOGÉNOCOMPLEXES TÉTRACOORDINÉS DU ZINC(II), DE TYPE {ZnXL}

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NCSe^-, NCO^-$; $L^- = L_a^-, L_b^-$.

S O M M A I R E

I.1. INTRODUCTION

I.2. ETUDE DE L'ARRANGEMENT DES COORDINATS AUTOUR DE L'ION METALLIQUE

I.2.1. Coordination de la molécule organique
I.2.2. Coordination de X^-
I.2.3. Détermination de la masse moléculaire
I.2.4. Hypothèse de structure et discussion

I.3. ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I.3.1. Analyse des spectres $\{ZnXL_a\}$

I.3.1.1. $\{ZnXL_a\}$ avec $X^- = I^-, NCS^-, NCSe^-$
I.3.1.2. $\{ZnXL_a\}$ avec $X^- = Cl^-, Br^-, NCO^-$

I.3.2. Etude de la non-équivalence magnétique

I.3.2.1. Etude en fonction de la température
I.3.2.2. Etude en fonction de la dilution
I.3.2.3. Etude en fonction du solvant
I.3.2.4. Détermination des paramètres d'activation

I.3.3. Discussion

I.4. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES COMPOSES

I.5. CONCLUSION

I.1. INTRODUCTION

Notre attention a été retenue dès le début de nos travaux par cette série de composés dont l'étude présentait un intérêt certain. En effet, contrairement au dérivé moléculaire $\{ZnL_2\}_n$ - ainsi formulé par COTTON et coll. quand L^- est l'anion de l'acétonyl phosphonate de diéthyle (3) -, les premiers résultats analytiques et conductimétriques obtenus permettaient de proposer pour nos composés la stoechiométrie $\{ZnXL\}$, avec $L^- = L_a^-, L_b^-$. A priori, les comportements dissemblables des deux β-cétophosphonates $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_3$ et $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_2R$ lors de leur action sur un halogénure de zinc(II) peuvent être reliés à leur différence de nature par suite du remplacement d'un atome d'hydrogène du groupement CH_3 par un radical R représentatif d'une fonction aminée; mais on pouvait également incriminer la méthode de préparation utilisée. Si nos dérivés sont aisément accessibles (l'addition d'une solution alcoolique de 5.10^{-3} mole de ZnX_2 à 10^{-2} mole de coordinat organique permet la précipitation des solides (12)), il n'en est pas de même de ceux étudiés par COTTON. Nous avons toutefois repris le procédé qui, selon cet auteur, consiste à traiter par une solution d'halogénure de zinc(II) le sel de sodium du carbanion (formé par addition du γ-amino β-cétophosphonate à une suspension d'hydrure de sodium dans du diméthoxy-1,2 éthane (17)). Ce processus conduit toujours au même dérivé halogéné.

La formation exclusive de complexes moléculaires de formule $\{ZnXL\}$ nous a amené à examiner les interactions existant entre l'ion métallique Zn^{2+} et les coordinats L^- et X^-. Ce chapitre rend compte des résultats obtenus par différentes techniques d'études; l'élucidation de l'arrangement géométrique de ces composés permettra d'analyser quelques propriétés de ce coordinat.

I.2. ETUDE DE L'ARRANGEMENT DES COORDINATS AUTOUR DE L'ION METALLIQUE

Le pouvoir coordinant des molécules - qu'elles soient de nature organique ou non - vis-à-vis d'un ion métallique est fréquemment détectable par étude spectroscopique dans l'infrarouge. Cependant, la détermination de l'entourage géométrique de cet ion peut être plus délicate, en particulier lorsque - comme dans le cas présent - la stéréochimie ne peut être atteinte par l'étude des transitions électroniques dans le visible. Toutefois, nous avons pu cerner ce problème, en prenant éventuellement des points de comparaison avec la série de composés étudiés dans le chapitre II.

I.2.1. Coordination de la molécule organique

Elle se trouve confirmée par l'abaissement d'environ 85 cm^{-1} de l'absorption relative à la liaison phosphore-oxygène; pointée à 1257 cm^{-1} dans le coordinat libre, la vibration $\nu(P\rightarrow O)$ se présente dans le complexe $\{ZnClL_a\}^-$ en suspension dans le nujol - sous forme d'un doublet à 1179 cm^{-1} et 1169 cm^{-1}. Des modifications apparaissent dans la forme de cette bande d'absorption suivant la nature du coordinat X^-. Par contre, en solution dans le chloroforme, tout composé $\{ZnXL_a\}$ présente, dans cette région, un pic identique dissymétrique situé à 1181 cm^{-1}. Les multiplicités et les variations d'intensité, observées au niveau de la vibration $\nu(P\rightarrow O)$, pourraient donc s'interpréter par un effet de cristal.

Le déplacement de la fréquence $\nu(C=O)$, pointée à 1721 cm^{-1} dans L_aH et L_bH, est également consécutif à la coordination avec le zinc(II); par suite de la complexation, on note l'apparition de deux absorptions fortes, l'une vers 1570 cm^{-1} avec épaulement, l'autre vers 1390 cm^{-1}. Ces résultats peuvent être interprétés sur la base des travaux de MUSSO et JUNGE (18), relatifs aux complexes du cuivre avec les acétylacétones $\{Cu(acac)_2\}$: la grande analogie des cycles de chélation autorise cette étude comparée. Dans cette optique, la fréquence de 1387 cm^{-1} dans le complexe $\{ZnClL_a\}$ correspondrait à une déformation de l'ensemble du cycle $\omega(O=P=C=C=O)$; l'absorption avec épaulement serait attribuable aux vibrations $\nu(C=O)$ et $\nu_{as}(P=C=C)$.

Quant au troisième site potentiellement donneur de ce coordinat, sa participation dans la formation de liaisons de coordination ne peut être exclue de manière définitive. Bien que, dans les deux séries $\{ZnXL_a\}$ et $\{ZnXL_b\}$, aucune absorption dans le lointain infrarouge susceptible d'être attribuée à la liaison zinc-azote ne semble se déplacer en fonction de la masse du radical R, comme attendu (19), cette observation n'est cependant pas un argument de valeur incontestable. Dans les complexes plus symétriques formés avec les acétylacétones (20), l'existence d'un cycle de chélation ne permet déjà pas une interprétation simple de la région spectrale 600-200 cm^{-1}; la complexité du coordinat engagé accentue, a fortiori, la difficulté d'attribution. Les absorptions ne correspondent plus à des vibrations pures mais seulement à celles qui possèdent le plus grand caractère vibrationnel spécifique de la liaison considérée; c'est le cas, en particulier des pics - vers 435 cm^{-1} et 315 cm^{-1} dans $\{ZnXL_a\}$ - proposés comme étant dus à $\nu(Zn-O)$ (12).

I.2.2. Coordination de X^-

La position des fréquences de vibration métal-halogène est représentative de la géométrie adoptée par l'ion métallique. La substitution du chlore par le brome et l'iode permet d'attribuer sans ambiguïté les absorptions intenses, répertoriées dans le tableau I, aux vibrations d'élongation $\nu(Zn-X)$.

TABLEAU I

POSITIONS (en cm^{-1}) DES FREQUENCES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE DE LA LIAISON METAL-COORDINAT X^-

composé \ X^-	Cl^-	Br^-	I^-	NCO^-	NCS^-	$NCSe^-$
$\{ZnXL_a\}$	314	246	222	368	290	238
$\{ZnXL_b\}$	306	233	210	346	280	230

Selon CLARK et WILLIAMS (19), les rapports $\nu(Zn-Br)/\nu(Zn-Cl)$, respectivement de 0,77 et 0,74 pour les entourages tétraédrique et octaédrique, sont de valeur significative. Cependant, il nous apparaît que l'utilisation de cette seule donnée est insuffisante pour deux raisons :

- l'imprécision, évaluée à $\pm$ 3 cm^{-1}, sur la position des fréquences, entraîne une erreur de 2 à 3% sur la valeur de ce rapport. Si le cas de $\{ZnXL_a\}$ ne semble guère problématique $\{\nu(Zn-Br)/\nu(Zn-Cl) = 0,78\}$, un doute peut exister pour $\{ZnXL_b\}$ - la valeur de 0,76 $\pm$ 0,02 pouvant, à la limite, caractériser une symétrie octaédrique ou, ce qui est plus probable, une coordinence de cinq au vu des positions des fréquences (21) -
- en toute rigueur, ce critère ne serait applicable que pour une même série de composés isotypes. L'étude radiocristallographique des monocristaux laisse présager une isotypie pour $\{ZnBrL_a\}$ et $\{ZnIL_a\}$ d'une part (12), et $\{ZnClL_b\}$ et $\{ZnBrL_b\}$ d'autre part (cf. tableau V).

Sur la base de ces observations, il semble préférable d'utiliser l'argument selon lequel, pour une même stéréochimie, la fréquence $\nu(Co-X)$ est toujours supérieure à $\nu(Zn-X)$ (22). En nous référant au tableau III du chapitre II dont l'étude se rapporte à la pentacoordinence avec le coordinat L_b^-, on constate que les valeurs des fréquences $\nu(Me-Br)$ d'une part et $\nu(Me-I)$ d'autre part sont pratiquement identiques, quel que soit l'ion métallique. L'hypothèse de l'arrangement tétraédrique se trouve ainsi renforcée pour $\{ZnIL_b\}$ et pour les deux composés isotypes $\{ZnBrL_b\}$ et $\{ZnClL_b\}$. Malheureusement, aucune comparaison similaire n'a été établie dans le cas de complexes $\{MeXL_a\}$, les dérivés du cobalt n'ayant pu être isolés; dans ce cas, nous verrons que l'étude de RMN milite malgré tout en faveur d'une tétracoordinence du zinc(II).

Jusqu'à présent, nous n'avons pas envisagé l'éventualité d'une liaison pontée par l'halogène ou le pseudohalogène ; cette hypothèse est aisément rejetée :

- la vibration zinc-chlore serait alors située vers 225-238 cm^{-1} comme dans l'ion $\{Zn_2Cl_6\}^{2-}$ où le zinc(II) est d'entourage tétraédrique (21);
- la position et le nombre d'absorptions, attribuables aux coordinats pseudohalogénés, indiquent une coordination du monodentate NCY^- par l'azote (cf. tableau II); les fréquences de vibration ν(Zn-NCY) seraient, de surcroît, spécifiques d'une stéréochimie tétraédrique, si l'on se réfère aux tétrapseudohalogénozincates pour lesquels les absorptions correspondantes sont pointées à 326 cm^{-1} (Y = O), 285 cm^{-1} (Y = S) et 235 cm^{-1} (Y = Se) (29).

TABLEAU II

POSITIONS (en cm^{-1}) DES ABSORPTIONS DANS L'INFRAROUGE DUES AUX GROUPEMENTS NCY^-

attribution / composé	ν(C≡N)			ν(C-Y)			δ(NCY)		
	S	Se	O	S	Se	O	S	Se	O
KNCY (23)	2053	2070	2165	748	558	1207	486,471	424,416	637,628
Me-NCY (24-26)	≷2100 /	~2070	~2200	780-860 /	600-700 /	~1325	✱ 440-490(25) / 470-485(26)	✱ >400(25) / 420-440(26)	~620
Me-YCN (25-27)	≷2100 /	>2070 /		690-720 \	< 560 \		● 410-470(27) / 450-480(26)	✲ <400	
Me-NCY-Me (24,28)	≷2140 /	≷2130 /		775-790 /	/		● 450-490		
$Zn(NCY)L_a$	2080	2078	2207	782	661	†	481	†	621
$Zn(NCY)L_b$	2085	2088	2230	†	661	1350	482	431	623,617

/ indique le déplacement de la fréquence par rapport à KNCY; † bande d'absorption masquée; ✱ bande unique; ● bande dédoublée; ✲ bande principale.

I.2.3. Détermination de la masse moléculaire

La fragmentation du complexe $\{ZnBrL_a\}$, obtenue par spectrométrie de masse, conduit à un pic moléculaire m/e = 706. Ce résultat, s'il ne permet pas d'accéder à la valeur réelle de la masse moléculaire, serait toutefois en faveur d'une entité non monomère (M_{th} = 381,5g).

Par contre, la technique d'ébulliométrie dans le chloroforme indique que, dans ce solvant, ce dérivé est dimère (M_{exp} = 738g).

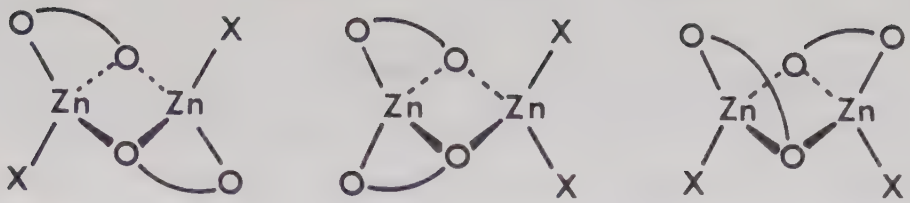
I.2.4. Hypothèses de structure et discussion

L'ensemble de ces données permet d'envisager, pour les complexes de cette série, une structure pseudotétraédrique dimère à l'état solide et en solution dans le chloroforme. La réalisation d'un modèle moléculaire, correspondant à un arrangement monomère tétraédrique des coordinats X^- et L^- (alors tridenté) autour de l'ion métallique, semble d'ailleurs impossible par suite d'une tension exagérée de la molécule organique.

De plus, l'existence de cette dimérisation se trouve accréditée par quelques résultats cristallographiques. Les groupes spatiaux Pbcn et Cc, respectivement à huit et à quatre positions générales, nécessiteraient la présence de quatre motifs dimères $\{ZnXL_a\}$ avec X^- = Br^-, I^-, NCO^- d'une part et $\{Zn(NCO)L_b\}$ d'autre part (12); concevoir, avec les caractéristiques de ces groupes, moins de quatre motifs dimères, soit deux motifs tétramères par exemple, semble difficile. Pour les autres groupes, cet argument ne peut être utilisé; cependant les résultats restent cohérents avec une entité dimère que nous considérerons donc comme une réalité fortement probable.

Dans cette optique, il est raisonnable de proposer, pour cet ensemble dimère, trois configurations représentées ci-après. Pour des raisons de stabilité, le modèle 1-trans* serait le plus vraisemblable : c'est celui pour lequel la distorsion autour des atomes de zinc est minimale.

* *Les termes "trans" et "cis" s'appliquent aux coordinats situés par rapport au plan contenant les deux atomes de zinc et les oxygènes pontés.*



1 - trans 2 - trans 3 - cis

Figure 1 - Configurations possibles

Une étude comparative des fréquences d'absorption $\nu(P\rightarrow O)$ et $\nu(C=O)$, caractéristiques de nos dérivés et de ceux isolés et définis structuralement par COTTON et coll. (3-5), nous permet d'avancer l'hypothèse d'une liaison pontée par l'atome d'oxygène du carbonyle : la force de la liaison phosphore-oxygène serait du même ordre de grandeur; le déplacement vers les hautes fréquences de l'absorption $\nu(C=O)$, par rapport à cette même vibration dans le composé $\left[Co\{(C_2H_5O)_2POCHCOCH_3\}_2\right]_3$ (3), serait incompatible avec une liaison non pontée par cet atome (30).

Remarque : Notons que l'écriture {ZnXL}, adoptée par souci de simplification, réflète la stoechiométrie des complexes et non leur structure réelle.

I.3. ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Cette étude a été entreprise pour étayer l'hypothèse du non-engagement de l'azote de la fonction aminée dans la sphère de coordination. Nous nous limiterons à la présentation des résultats de la série $\{ZnXL_a\}$; les spectres relatifs aux dérivés $\{ZnXL_b\}$ sont d'un intérêt réduit car leur allure ne se prête guère à une interprétation simple (13).

I.3.1. Analyse des spectres $\{ZnXL_a\}$

Les données de résonance du proton (à la fréquence de 60 MHz), obtenues après dissolution des complexes dans le deutérochloroforme, sont consignées dans le tableau III. Remarquons que, d'après les résultats d'ébulliométrie, la configuration dimère serait préservée dans ce solvant. Les modifications spectrales observées dans cette série de composés seraient inhérentes au coordinat X^- (cf. figures 2 et 3).

TABLEAU III

DONNEES DE RESONANCE* DU PROTON DANS LES COMPLEXES $\{ZnXL_a\}$ EN SOLUTION DANS $CDCl_3$

$L_a^- = \{(CH_3CH_2O)_2POCHCOCH_2N(CH_3)_2\}^-$

1 2 3 4 5

Composé	δ_1	δ_2	J(P-2)	J(1-2)	δ_3	J(P-3)	δ_4	δ_5
L_aH (31)	1,32	4,11	8,3	7,0	3,17	22,3	3,25	2,27
$\{ZnClL_a\}$	1,31	4,05	8,3	6,9	4,02	13,5	2,68 3,54 *J = 12,4*	2,61 2,34 *Δδ = 16,2*
$\{ZnBrL_a\}$	1,31	4,03	8,3	6,9	4,00	13,7	2,64 3,51 *J = 12,0*	2,57 2,35 *Δδ = 13,8*
$\{ZnIL_a\}$	1,31	4,07	8,3	6,9	3,97	13,7	3,37	2,47
$\{Zn(NCO)L_a\}$	1,35	4,04	8,3	6,9	4,02	13,1	2,65 2,46 *J = 12,7*	2,57 2,28 *Δδ = 17,4*
$\{Zn(NCS)L_a\}$	1,35	4,09	8,3	7,0	4,05	12,9	3,06	2,43
$\{Zn(NCSe)L_a\}$	1,36	4,08	8,3	6,9	4,07	13,1	3,09	2,45

* δ exprimé en ppm, J et Δδ en Hertz.

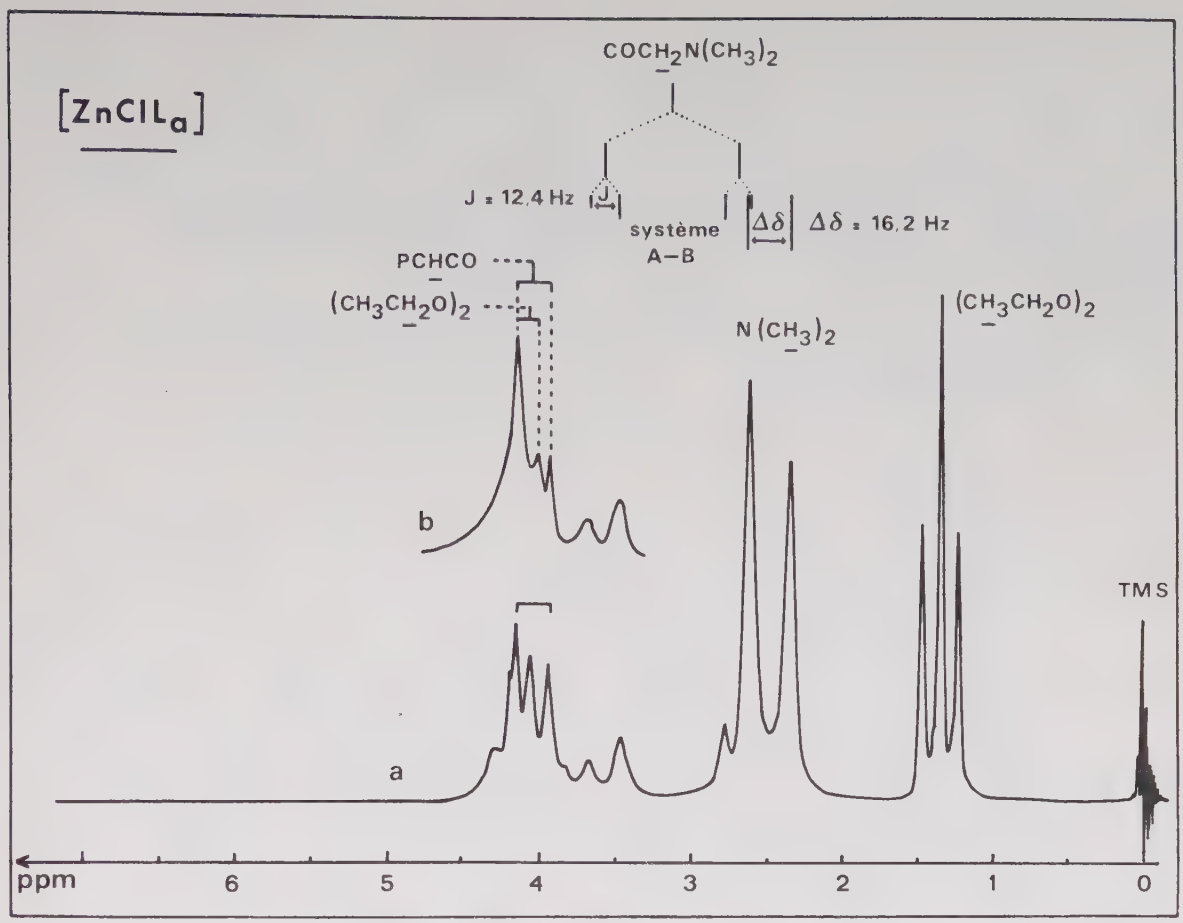


Figure 2 -

Spectres de RMN de {ZnXL$_a$}en solution dans CDCl$_3$

a) à température ambiante

b) après irradiation des CH$_3$ des groupes éthoxy.

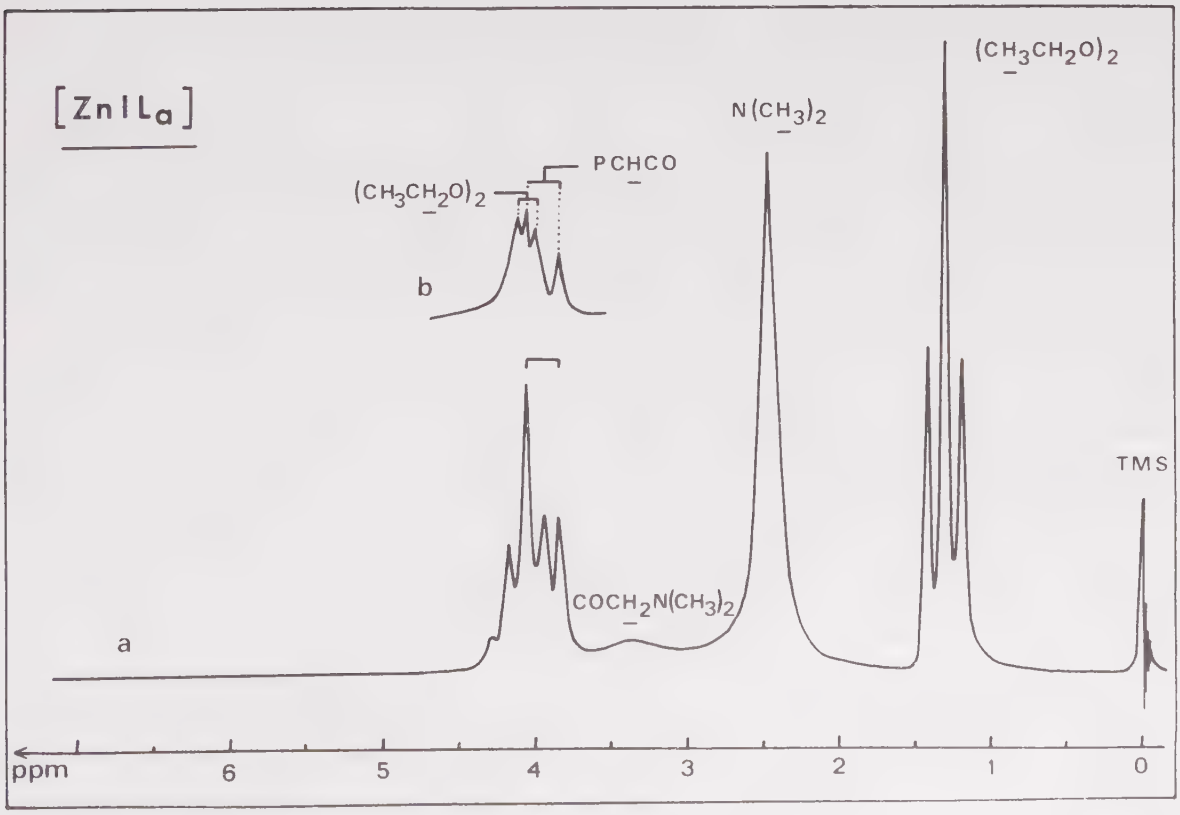


Figure 3 -

I.3.1.1. $\{ZnXL_a\}$ avec $X^- = I^-, NCS^-, NCSe^-$

Le spectre de RMN d'une solution de $\{ZnIL_a\}$ dans $CDCl_3$ présente quatre groupes de signaux, classés suivant la valeur du déplacement chimique :

- le triplet à 1,31 ppm correspond aux protons méthyles des groupements éthoxy;
- le singulet à 2,47 ppm est représentatif de la fonction N-diméthyl;
- à champ plus faible, on reconnaît le singulet des protons méthylènes $COC\underline{H}_2N(CH_3)_2$;
- enfin, vers 4 ppm, apparaît un massif qui, d'après l'intégration, englobe cinq protons. L'irradiation des méthyles des groupements éthoxy permet d'accéder à un signal composé de quatre pics bien résolus, attribuables aux protons $(CH_3C\underline{H}_2O)_2P$ et $PC\underline{H}CO$, couplés avec le phosphore voisin.

I.3.1.2. $\{ZnXL_a\}$ avec $X^- = Cl^-, Br^-, NCO^-$

Par rapport aux composés précédents, l'allure du spectre de RMN subit quelques changements dans la région de 2 à 4 ppm. Si l'on considère le complexe $\{ZnClL_a\}$ par exemple, l'interprétation des signaux peut se faire en attribuant à $N(C\underline{H}_3)_2$ le doublet dissymétrique situé à la valeur moyenne de 2,48 ppm; cette dissymétrie serait due à la superposition du singulet le plus intense avec un des pics caractéristiques des protons $COC\underline{H}_2N(CH_3)_2$, analysés en terme d'un système A-B. Il est logique de relier ces observations à un phénomène de non-équivalence magnétique qui se manifeste à la fois au niveau des groupements méthyles fixés sur l'azote et des protons géminés du radical méthylène lié au carbonyle. Si l'existence d'un tel processus est courante en chimie organique pure, les exemples de rotation empêchée autour de liaisons chimiques dans des complexes de coordination du zinc(II) sont, à notre connaissance, encore rares (ex: réf.32); à fortiori, une non-équivalence double, comme dans le cas présent, serait exceptionnelle.

Remarque : Enregistré à la fréquence de 100 MHz, le spectre de $\{ZnIL_a\}$ se présente, dans la région des méthyles fixés sur l'azote, sous forme de deux signaux. Ce fait traduit l'existence d'un phénomène d'échange qui ne peut être décelé à la fréquence de 60 MHz; la différence des déplacements chimiques coïncide avec la limite de résolution de l'appareil utilisé pour l'ensemble de cette étude (JEOL C 60 HL) : tout au plus, note-t-on un élargissement du pic à la base.

L'ensemble de ces observations permet de considérer le coordinat X^- comme responsable de la variation de vitesse du phénomène d'échange : la diminution des écarts $\Delta\delta(N(CH_3)_2)$ dans l'ordre NCO^-, Cl^-, Br^-, X^- ($X^- = I^-$, NCS^-, $NCSe^-$) traduit une accélération du processus.

I.3.2. Etude de la non-équivalence magnétique

Nous présentons ici une analyse des spectres de RMN en fonction de la température, de la dilution et du solvant ainsi qu'une évaluation des paramètres cinétiques.

I.3.2.1. Etude en fonction de la température

La figure 4 représente l'évolution spectrale du processus d'échange. Une élévation de la température provoque une coalescence des signaux, observée à 63°C pour $\{ZnClL_a\}$. Par chauffage de la solution du complexe, le blocage à la libre rotation autour des liaisons C-N et C-C est détruit : les résonances des groupes CH_2 d'une part et $N(CH_3)_2$ d'autre part sont alors confondues.

I.3.2.2. Etude en fonction de la dilution

La température de coalescence ne semble pas affectée lorsque la concentration varie. Un tel résultat permet de conclure à la nature intramoléculaire du phénomène observé.

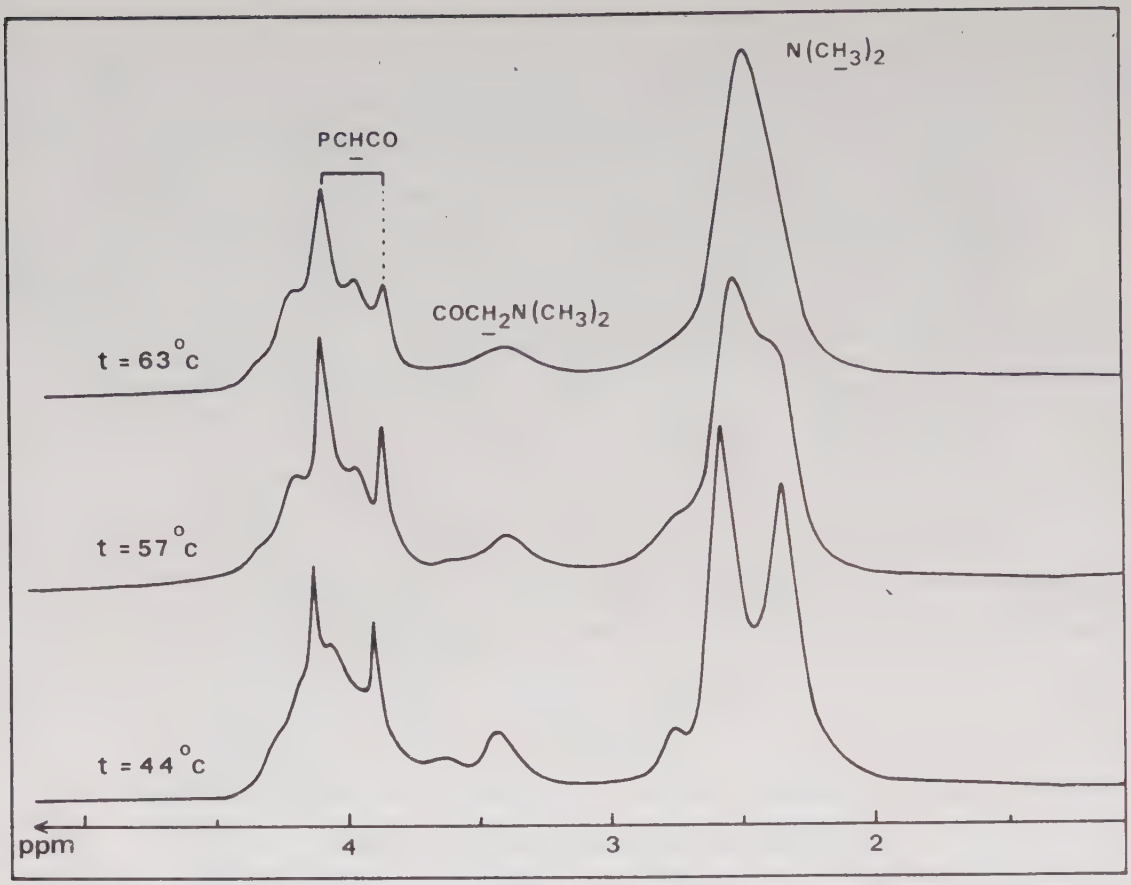


Figure 4 - Evolution du spectre de $\{ZnClL_a\}$ en solution dans $CDCl_3$ en fonction de la température.

TABLEAU IV

Données permettant le calcul des paramètres d'activation

T°(K)	$1/T \times 10^5$	$d\omega/d\omega_\infty$	$1/\tau d\omega_\infty$	log $1/\tau$
286	349,6	0,9722	0,0281	0,456
301	333,2	0,9352	0,061	0,800
310	322,5	0,8704	0,101	1,012
316	316,4	0,8148	0,127	1,111
328	304,9	0,6128	0,192	1,291

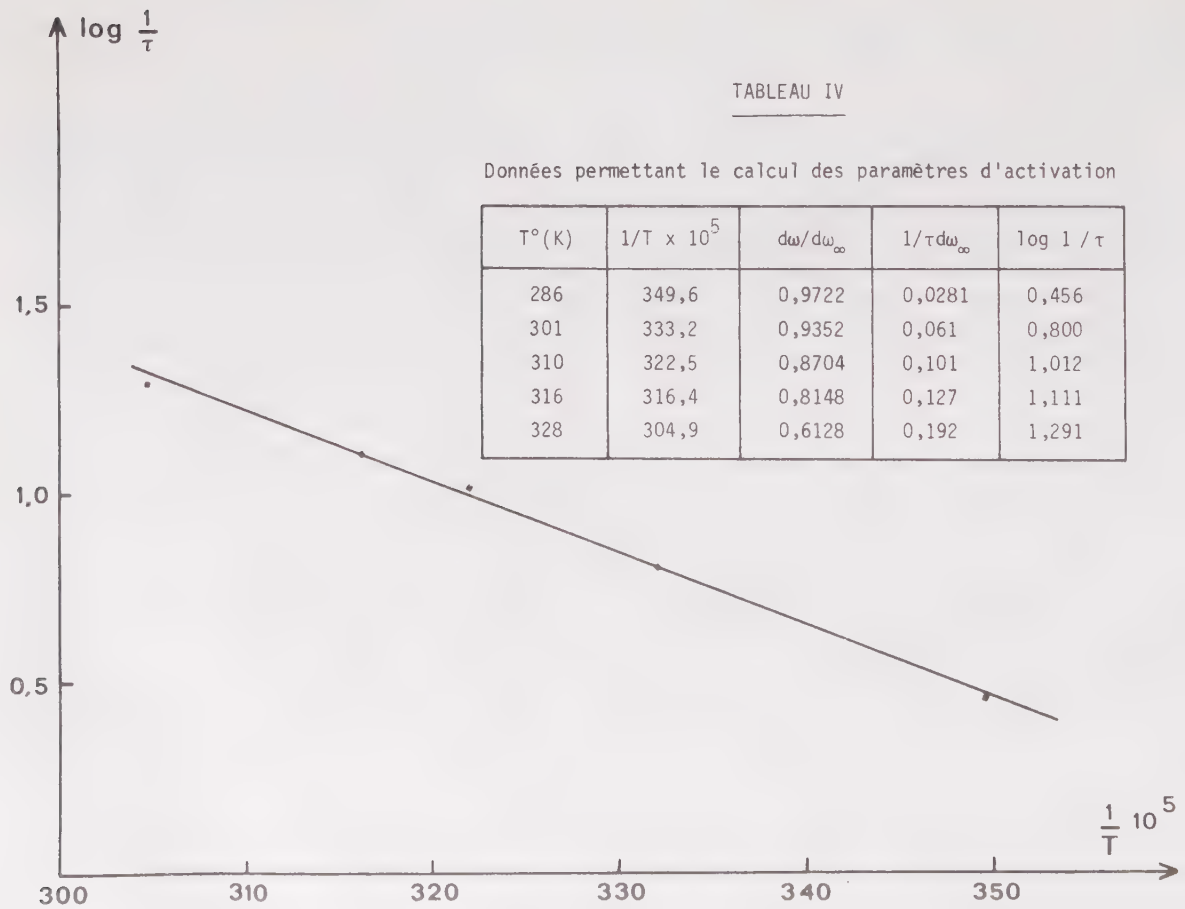


Figure 5 - Droite d'Arrhénius pour l'échange étudié .

I.3.2.3. Etude en fonction du solvant

Par dissolution du complexe $\{Zn(NCO)L_a\}$, dans le diméthylsulfoxyde deutérié, les deux phénomènes de non-équivalence disparaissent en moyenne. Deux interprétations sont plausibles :

. le solvant - potentiellement complexant - détruit l'entourage tétraédrique;

. le solvant - polaire - produit une modification de la sphère de solvatation des espèces dissoutes qui se traduit par une variation de la vitesse d'échange.

Pour tenter de déterminer la cause de l'effet observé, les spectres de RMN ont été enregistrés sur une solution de ce complexe dans $CDCl_3$, après addition de proportions croissantes de DMSO. Aucun pic n'est attribuable au DMSO lié (33) : la tendance du zinc(II) à accéder à la pentacoordinence ou à une coordinence supérieure serait donc faible. Cependant la deuxième éventualité n'a pu être confirmée : le signal du DMSO, à 2,65 ppm, est trop proche des pics de $N(CH_3)_2$ pour qu'une variation significative des déplacements chimiques des groupes méthyles non-équivalents puisse être notée dès l'addition des premières gouttes de DMSO (34).

I.3.2.4. Détermination des paramètres d'activation

- *A la température de coalescence* T_c, la durée de vie critique est déterminée par la relation $\tau_c = \sqrt{2}/\pi\Delta\nu$, $\Delta\nu$ étant la séparation en hertz des déplacements chimiques des protons dans les deux sites en l'absence d'échange (35). L'énergie libre d'activation serait alors de 17,4 ± 0,5 kcal/mole, valeur obtenue d'après l'expression $\Delta G^{o}_{T_c} = 4{,}54\ T_c\ (10{,}32 + \log \tau_c T_c)$;
- *Avant la coalescence,* les durées de vie ont été estimées par la méthode graphique de GUTOWSKY et HOLM (36). Les abaques*

* *Nous remercions Madame M.L. FILLEUX-BLANCHARD, maître de recherches au CNRS, à l'Université de Nantes, qui nous a transmis les données des abaques.*

utilisées reproduisent $1/\tau d\omega_\infty$ en fonction de $d\omega/d\omega_\infty$ pour différents $T_2 d\omega_\infty$ - de valeur égale à quatre dans ce cas - ($d\omega$ et $d\omega_\infty$ représentent la séparation des maxima d'absorption à la température considérée et dans la région des échanges très lents; T_2 est le temps de relaxation évalué à partir de la largeur de raie à mi-hauteur en échange quasi nul).

La courbe de variation des constantes de vitesse $\log k = \log 1/\tau = f(1/T)$ est une droite dont la pente est fonction de l'énergie d'activation du processus (cf.figure 5). La valeur de E_a, à savoir 8,7 ± 0,5 kcal/mole,n'a pas été vérifiée, *après la coalescence*, par les procédés de calcul habituels : le problème du choix du solvant adéquat n'a pu être résolu.

I.3.3. Discussion

Nous retiendrons trois points importants :

- Cette étude de RMN n'a pas permis d'élucider, de façon probante, le problème de la liaison zinc-azote. Le déblindage de 0,2 ppm, observé pour les protons de $N(CH_3)_2$ par rapport au coordinat libre (cf. tableau III) n'a guère de valeur intrinsèque et pourrait être interprété par un phénomène d'anisotropie magnétique sous forme de courant de cycle.

- La relation de non-isotypie, établie entre $\{ZnClL_a\}$ et $\{ZnBrL_a\}$ ne se traduirait pas par un changement fondamental de l'entourage du zinc(II). Le maintien - en solution dans $CDCl_3$ - de la structure dimère et l'analogie des spectres de RMN des espèces chlorée et bromée attestent cette hypothèse.

- Nous avons recherché les incidences du schéma dimère sur les spectres de RMN dans l'hypothèse d'interactions entre X^- et le coordinat organique. L'existence d'un effet stérique pourrait être invoqué pour expliquer la différentiation (observable ou non) des protons des groupes CH_2 et $N(CH_3)_2$. Dans la structure 1-trans, le chlore, coordinat peu volumineux, pourrait s'approcher -

plus que ne le ferait l'iode - de ces groupements, provoquant ainsi une gêne à la libre rotation. Cependant, compte tenu des volumes des mailles cristallines de $\{Zn(NCO)L_a\}$ et $\{ZnBrL_a\}$ (12), le processus d'échange devrait s'effectuer, dans le cas de ces complexes, à des vitesses pratiquement identiques, ce qui n'est pas vérifié. D'autres influences, électroniques par exemple, doivent donc être prises en considération.

Ce même effet stérique pourrait être un facteur responsable de la stoechiométrie $\{ZnXL\}$ et non $\{ZnL_2\}_n$ comme dans les dérivés de COTTON (3). Bien que le site potentiel de coordination du groupement amino ne soit pas utilisé, son encombrement pourrait affecter la force du β-cétophosphonate, ce qui expliquerait l'intervention de l'halogène dans la formule de nos composés.

I.4. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES COMPOSES

Ces données sont présentées dans le seul but de signaler l'influence du solvant sur la recristallisation de certains halogénocomplexes. Il est assez rare de pouvoir analyser un tel effet car l'obtention de monocristaux avec et sans solvant de cristallisation - en général fortuite - est difficilement contrôlable. Avec les dérivés $\{ZnXL_b\}$, l'utlisation de benzène conduit à la formation d'espèces contenant du solvant dont la présence est établie par les résultats analytiques et spectroscopiques dans l'infrarouge : le rapport C_6H_6/L_b^- a été estimé à 0,20 ± 0,05, par intégration du signal de RMN spécifique du benzène à 7,23 ppm (14). La symétrie triclinique est adoptée par les trois complexes $\{ZnXL_b\}.0,2\ C_6H_6$. L'insertion de benzène dans la maille se traduit pour $X^- = Cl^-, Br^-$ par une modification du type de symétrie et pour $X^- = I^-$ par une variation des paramètres de la maille (cf. tableaux V et VI).

Remarques : - Ces perturbations cristallographiques ne sont pas le résultat d'un quelconque changement de la stéréochimie des complexes : aucune variation dans la position des absorptions ν(Zn-X) n'est notée.

DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES COMPLEXES $\{ZnXL_b\},nC_6H_6$

TABLEAU V : n = 0

données \ X^-	Cl^-	Br^-	I^-
a (Å)	19,60 ± 0,05	19,58 ± 0,05	8,36 ± 0,03
b (Å)	21,60 ± 0,05	21,73 ± 0,05	11,64 ± 0,07
c (Å)	7,94 ± 0,03	8,04 ± 0,03	24,50 ± 0,15
α	90°	90°	128°40'± 10'
β	90°	90°	92°25'± 25'
γ	90°	90°	101°30'± 30'
V ($Å^3$)	3360 ± 30	3420 ± 30	1780 ± 20
d_{exp}	1,44 ± 0,03 (a)	1,58 ± 0,03 (a)	1,68 ± 0,03 (b)
Z	8	8	4
d_{th}	1,44 ± 0,02	1,59 ± 0,02	1,70 ± 0,02
Réflexions			
h o o	h = 2n	h = 2n	
o k o	k = 2n	k = 2n	
o o l	l = 2n	l = 2n	
Groupe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$ ou P1
Symétrie	orthorhombique	orthorhombique	triclinique

TABLEAU VI : n = 0,2

données \ X^-	Cl^-	Br^-	I^-
a (Å)	8,13 ± 0,03	8,21 ± 0,03	8,44 ± 0,03
b (Å)	11,43 ± 0,05	11,56 ± 0,07	11,64 ± 0,09
c (Å)	26,60 ± 0,15	26,70 ± 0,15	26,70 ± 0,20
α	126°50'± 10'	126°50'± 10'	127°00'± 20'
β	100°40'± 30'	100°40'± 30'	98°45'± 35'
γ	102°30'± 30'	102°30'± 30'	103°55'± 35'
V ($Å^3$)	1770 ± 25	1820 ± 25	1880 ± 30
d_{exp}	1,46 ± 0,03 (b)	1,58 ± 0,03 (b)	1,67 ± 0,03 (b)
Z	4	4	4
d_{th}	1,43 ± 0,03	1,55 ± 0,03	1,67 ± 0,04
Groupe	$P\bar{1}$ ou P1	$P\bar{1}$ ou P1	$P\bar{1}$ ou P1
Symétrie	triclinique	triclinique	triclinique

(a) mesure effectuée par pycnométrie dans le cyclohexane

(b) mesure effectuée par flottation d'un monocristal dans un mélange cyclohexane-bromoforme.

- La relation d'isotypie établie pour les composés $\{ZnXL_6\}.0,2\ C_6H_6$ rejoint l'hypothèse selon laquelle la structure des dérivés $\{ZnXL_6\}$ ne présenterait pas de différence fondamentale, quel que soit l'halogène.

I.5. CONCLUSION

Nous avons analysé, par une étude à l'état solide et en solution, la structure des composés isolés.

. L'ensemble des données spectrales permet de proposer pour l'ion métallique Zn^{2+} un entourage pseudotétraédrique dans un arrangement dimère. La coordination se ferait par l'halogène X^- et l'anion γ-amino β-cétophosphonate lié par ses deux atomes d'oxygène dont l'un, celui du carbonyle, jouerait le rôle de double pont.

. En solution non polaire de deutérochloroforme, outre la structure dimère, nous avons démontré l'existence d'une non-équivalence magnétique au niveau des protons géminés du groupement méthylène et des méthyles fixés sur l'azote - les paramètres cinétiques du processus d'échange intramoléculaire ont pu être évalués par une étude à température variable - Nous avons établi une corrélation entre la vitesse de cet échange et le coordinat X^- : l'accélération serait croissante suivant la séquence NCO^-, Cl^-, Br^-, X^- ($X^- = I^-$, NCS^-, $NCSe^-$).

. En solution polaire et potentiellement complexante de diméthylsulfoxyde la stabilité de la géométrie tétraédrique ne serait pas modifiée.

. L'arrangement proposé nous a conduit à prévoir trois configurations. L'analyse des spectres de RMN serait compatible avec une structure trans centrosymétrique; cette géométrie permet d'interpréter les effets observés par une compétition de plusieurs facteurs, stérique et électronique, entre autres.

. La différence de comportement des deux β-cétophosphonates, mis en parallèle dans l'introduction, serait à relier à la présence de la fonction aminée qui, par son influence stérique, modifierait les propriétés de ces coordinats.

. Enfin, l'analyse cristallographique a apporté des renseignements positifs quant à l'influence du solvant sur la recristallisation des dérivés $\{ZnXL_b\}$.

CHAPITRE II

ÉTUDE D'HALOGÉNO ET PSEUDOHALOGÉNOCOMPLEXES PENTACOORDINÉS

DU COBALT(II) : {CoXL}, X^- = Br^-, I^-, NCS^-, $NCSe^-$; L^- = L_b^-, L_c^-, L_d^-

DU ZINC(II) : {ZnXL} , X^- = Cl^-, Br^-, I^- ; L^- = L_c^-, L_d^-

RÔLE DE L'EAU DANS LES COMPLEXES HEXACOORDINÉS $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$, Y=S,Se.

S O M M A I R E

II.1. INTRODUCTION

II.2. ETUDE DE COMPLEXES PENTACOORDINES {MeXL}

II.2.1. Détermination de l'entourage de l'ion métallique

II.2.1.1. Résultats spectroscopiques dans le visible

II.2.1.2. Résultats cristallographiques

II.2.2. Détermination des centres donneurs de L^- par IR

II.2.3. Etude de la coordination de X^- et conséquences

II.2.4. Détermination de la masse moléculaire

II.2.5. Hypothèse de structure

II.3. ETUDE DES COMPLEXES HEXACOORDINES $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$

II.3.1. Résultats spectroscopiques dans le visible

II.3.2. Liaison de la molécule d'eau

II.3.3. Discussion

II.4. ETUDE DE LA STABILISATION DE LA PENTACOORDINENCE

II.4.1. En solution

II.4.2. A L'état solide

II.4.2.1. Cas de l'hexacoordinence

II.4.2.2. Cas de la tétracoordinence

II.5. CONCLUSION

II.1. INTRODUCTION

Parallèlement à l'étude précédente, nous avons analysé la réactivité des γ-amino β-cétophosphonates en présence d'halogénures du cobalt(II). Ce découpage, a priori arbitraire, a été établi sur la base d'un certain nombre de résultats qui concourent à une différentiation de la coordinence (quatre ou cinq) de l'ion métallique dans ces deux séries de composés.

La stabilisation de la pentacoordinence nécessite certaines conditions favorables, actuellement assez bien définies. Dans certains dérivés neutres, ces exigences seraient reliées à une attraction, de type intramoléculaire, entre coordinats anioniques et cationiques (37); dans les complexes anioniques, la formation de liaisons hydrogène avec le contre-cation pourrait être primordiale (38-41). Toutefois, il apparaît que, le plus souvent, la nature de l'ion métallique mais surtout la géométrie et la taille des coordinats constituent les éléments prépondérants (42). Il n'est donc pas surprenant que les γ-amino β-cétophosphonates, d'encombrement variable selon le radical R de la fonction aminée, conduisent à l'obtention de dérivés, soit tétracoordinés,soit pentacoordinés.

Dans ce chapitre, nous analyserons les données qui nous ont amené à avancer l'hypothèse d'une pentacoordinence pour les complexes {MeXL} du cobalt(II) et, dans certains cas, du zinc(II). Si l'environnement chimique est perturbé par la présence d'une molécule d'eau, des modifications - que nous préciserons - apparaissent dans la stéréochimie d'ensemble de certains composés. A l'aide de ces résultats, confrontés avec ceux du chapitre I, nous tenterons de dégager les facteurs qui contribuent - dans le cadre de cette étude - à la stabilisation de la coordinence cinq.

II.2. ETUDE DE COMPLEXES PENTACOORDINES {MeXL}

{CoXL} , X^- = Br^-, I^-; NCS^-, $NCSe^-$; L^- = L_b^-, L_c^-, L_d^-

{ZnXL} , X^- = Cl^-, Br^-, I^-; L^- = L_c^-, L_d^-

Le principe de synthèse de ces dérivés est analogue à celui relatif à la série précédente. Cependant la préparation de certains complexes, ceux contenant le coordinat L_c^- en particulier, nécessite quelque précaution; pour le détail opératoire, il convient de se reporter à la référence 15.

L'utilisation de la spectroscopie dans le visible permet l'obtention d'une image globale de la stéréochimie du cobalt(II), par comparaison spectrale avec des composés de structure connue par diffraction X. Nous avons complété ces renseignements, en vue d'une élaboration plus précise de l'arrangement géométrique, par quelques résultats de techniques classiques (RX, IR, spectrométrie de masse).

II.2.1. Détermination de l'entourage de l'ion métallique

Sur la base des données énoncées ci-dessous, cobalt(II) et zinc(II) posséderaient un arrangement de type bipyramide trigonale.

II.2.1.1. Résultats spectroscopiques dans le visible

Comme le montre la figure 1, le spectre électronique du composé de couleur violette $\{CoBrL_c\}$ (les variétés cristallines α et β ne présentent à ce point de vue aucune différence sensible) est d'allure tout à fait comparable au système de bandes relatif au complexe $\{CoCl_3(NH_3)(L^+)\}$ (37) (L^+ : cation N-méthyldabconium). La structure de ce dernier dérivé, isotype de son homologue du nickel, peut être reliée à celle du composé de la même série $\{NiCl_3(H_2O)(L^+)\}$, étudié de façon complète par diffraction X (43); l'analogie spectrale des deux complexes du nickel(II) autorise ce parallèle. La stéréochimie décrite par ROSS et STUCKY pour l'aquocomplexe du nickel(II), est celle d'une bipyramide trigonale, peu déformée par rapport à la symétrie C_{3v}. Un arrangement similaire peut être proposé pour l'ensemble de nos dérivés {CoXL} et {Co(NCY)L} , les quelques différences de position des maxima d'absorption étant imputables à l'ordre des coordinats NCY^- et X^-

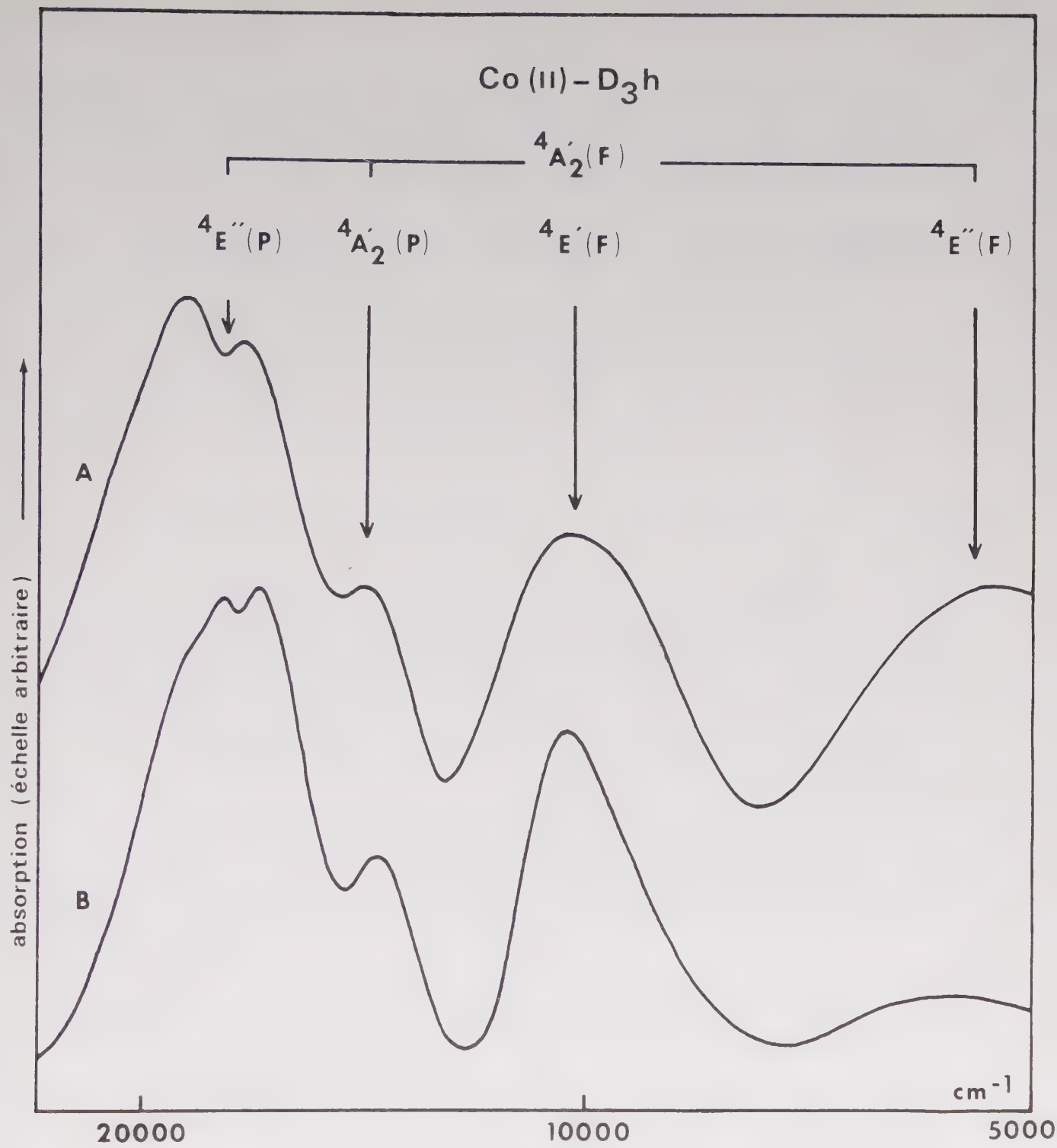


Figure 1 - Spectres électroniques par réflectance de composés du cobalt(II), de symétrie D_3h.

A) $\{CoBrL_c\}$

B) $\{CoCl_3(NH_3)(L^+)\}$ L^+ : cation N-méthyldabconium (37)

dans la série spectrochimique $NCY^- > X^-$ (44). L'attribution des transitions d-d dans la symétrie D_{3h} (cf.figure 1) est basée sur les calculs des niveaux d'énergie de CIAMPOLINI et BERTINI (45).

Remarque : Les mesures magnétiques réalisées à température ambiante ont été d'un apport peu efficace à la détermination de la géométrie de l'ion métallique. Les valeurs des moments, d'environ 4,5 m.B. (15) peuvent être caractéristiques de symétries, soit T_d (4,2 - 4,8 m.B. (46)), soit D_{3h} (4,3 - 4,7 m.B. (47)), soit C_{4v} (4,6 - 5,5 m.B. (47)), ou même d'une symétrie octaédrique très déformée (cf. chapitre IV).

II.2.1.2. Résultats cristallographiques

L'étude des diagrammes de diffraction sur monocristaux (15) ou sur poudre cristalline permet d'extrapoler aux complexes du zinc(II) - sauf $\{ZnClL_d\}$ dont le cas sera commenté ultérieurement - la conclusion précédemment proposée pour les dérivés du cobalt(II). Des relations d'isomorphisme ont été établies dans les trois séries suivantes :

- $\alpha\{CoBrL_c\}$, $\{CoIL_c\}$, $\alpha\{ZnBrL_c\}$, $\{ZnIL_c\}$
- $\beta\{CoBrL_c\}$, $\beta\{ZnBrL_c\}$, $\{ZnClL_c\}$
- $\{CoBrL_d\}$, $\{CoIL_d\}$, $\{ZnBrL_d\}$, $\{ZnIL_d\}$

Avec le coordinat L_c^-, l'utilisation de benzène comme solvant de recristallisation a permis de différencier deux phases α et β ; toutes deux se caractérisent par une symétrie monoclinique mais avec une distribution des intensités et des paramètres de maille distincts. Le tableau I résume les moyens d'accès à ces deux variétés.

Remarque : Contrairement aux dérivés $\{ZnXL_b\}$ (14), ces produits - recristallisés dans le benzène - sont exempts de solvant.

TABLEAU I

CONDITIONS D'OBTENTION DES VARIETES CRISTALLINES DE $\{MeXL_c\}$

$\{MeXL_c\}$ / Conditions	Zn^{2+}			Co^{2+}	
	Cl^-	Br^-	I^-	Br^-	I^-
Préparation directe	β*	α + β	α	α	α
Recristallisation dans C_6H_6		β	α*	β*	α*

* phase définie par une étude sur monocristal (15).

II.2.2. Détermination des centres donneurs de L^- par IR

. Les effets de la coordination des atomes d'oxygène du carbonyle et du phosphoryle de L^- sont ressentis de la même manière que dans la série du chapitre précédent; le déplacement de l'absorption $\nu(P\rightarrow O)$ vers les basses fréquences est cependant supérieur d'environ 15 cm^{-1}.

. Le problème de la liaison éventuelle de l'azote du radical R semblait plus accessible avec les groupements morpholino et pipéridino. En effet, l'utilisation de ce site doit entraîner une modification de la fréquence $\nu(C-N-C)$ (48), située à 1165 cm^{-1} dans le γ-amino β-cétophosphonate. Cependant, dans nos complexes, l'absorption correspondante n'a pu être attribuée pour les raisons suivantes :

- la littérature ne fournit, à notre connaissance, aucun renseignement sur l'ordre de grandeur du déplacement en fréquence;
- l'abaissement de $\nu(C-N-C)$ pourrait s'accompagner d'une diminution d'intensité de l'absorption, comme observé dans certains complexes avec le thioxane pour la vibration $\nu(C-S-C)$ (49);
- de plus, cette bande peut être masquée par quelque absorption, telle $\nu(P\rightarrow O)$ ou $\nu(C-OP)$ (12) ou encore par tout autre pic apparaissant par suite de la coordination de L^-.

Par contre, il est aisé d'exclure la possibilité d'une liaison par l'atome d'oxygène du groupement morpholino : les pics à 863 cm^{-1} et à 1116 cm^{-1} dans L_cH, assignables aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique ν(C-O-C) (48,50,51), restent inchangés.

L'examen de la région spectrale 450-200 cm^{-1} était un complément utile à l'exploitation de cette technique. Les groupements $\overbrace{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$ et $\overbrace{NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ étant de masses similaires, les absorptions dues à la vibration de la liaison métal-azote doivent se situer pratiquement à la même fréquence. Le pic, pointé à 350 cm^{-1} dans $\alpha\{CoBrL_c\}$ et à 352 cm^{-1} dans $\{CoBrL_d\}$ pourrait caractériser cette liaison. En effet, cette absorption, constante quel que soit X^-, est sensible à la nature de l'ion métallique suivant la séquence attendue ν(Co-N) > ν(Zn-N) et de plus apparaît dans le domaine de fréquence préconisé par AHUJA (52), soit 390-300 cm^{-1}. Cependant, en l'absence d'études par substitution isotopique du cobalt(II) et du zinc(II), cette attribution demeure incertaine.

L'ensemble de ces résultats permet donc de désigner l'azote comme site éventuel de coordination.

Remarque : L'étude de RMN des composés $\{ZnXL_c\}$ et $\{ZnXL_d\}$, en solution dans $CDCl_3$, ne permet pas de déterminer l'influence d'une coordination possible de l'azote sur les résonances des protons des méthylènes situés en alpha de l'azote (à 2,50 ppm dans L_cH et à 2,18 ppm dans L_dH); le déblindage attendu (50) ne peut être mesuré, les signaux apparaissant dans les complexes sous forme de massifs.

II.2.3. Etude de la coordination X^- et conséquences

L'examen des tableaux II et III qui illustrent ces effets conduit aux remarques suivantes :

- la position et le nombre de pics dus à NCY^- correspondent à une liaison de ce groupement par l'atome d'azote (cf. tableau II du chapitre I); les fréquences de vibration ν(Co-NCS), de valeurs intermédiaires entre celles caractérisant les symétries

TABLEAU II

POSITIONS (en cm^{-1}) DES ABSORPTIONS DANS L'INFRAROUGE DUES AUX GROUPEMENTS NCY^-

attribution / composé	$\nu(C\equiv N)$	$\nu(C-Y)$	$\delta(NCY)$
$\{Co(NCS)L_b\}$	2077 ép., 2067 F	828 M	475 M
$\{Co(NCS)L_c\}$	2072 F, 2055 tF	+	475 M
$\{Co(NCS)L_d\}$	2070 F	827 M	476 M
$\{Co(NCS)L_c(H_2O)\}$	2075 F	+	475 M
$\{Co(NCSe)L_b\}$	2067 F	654 f	435 M
$\{Co(NCSe)L_c\}$	2070 F, 2052 F	+	430 M
$\{Co(NCSe)L_d\}$	2060 F	+	430 M
$\{Co(NCSe)L_c(H_2O)\}$	2070 F	+	434 M

+. absorption masquée.

TABLEAU III

POSITIONS (en cm^{-1}) DES FREQUENCES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

DE LA LIAISON METAL-COORDINAT X^-

X^- / composé	Cl^-	Br^-	I^-	NCS^-	$NCSe^-$
$\{CoXL_b\}$		232	211	286 ★	247
$\{CoXL_c\}$		(α),236 (β),237	(α),216	286 ★	241
$\{ZnXL_c\}$	(β),305	(β),226	(α),206		
$\{CoXL_c(H_2O)\}$				280 ★	240 ★
$\{CoXL_d\}$		232	212	281	240
$\{ZnXL_d\}$	307	219	207		

★ absorption large.

tétraédrique et octaédrique, soit 300 cm^{-1} et 270 cm^{-1} (53), sont associées à la stéréochimie pentacoordinée;

- les relations d'isotypie précédemment établies entre les halogénocomplexes du cobalt(II) et du zinc(II) permettent de vérifier la séquence $\nu(Co-X) > \nu(Zn-X)$, mise à profit pour accéder à la géométrie de l'ion métallique dans la série de composés du chapitre I;
- les fréquences $\nu(Zn-Cl)$ étant pratiquement identiques avec les coordinats L_c^- et L_d^-, on peut extrapoler raisonnablement au composé $\{ZnClL_d\}$ la conclusion d'une pentacoordinence obtenue pour le complexe $\{ZnClL_c\}$ par isotypie avec le dérivé $\beta\{CoBrL_c\}$.

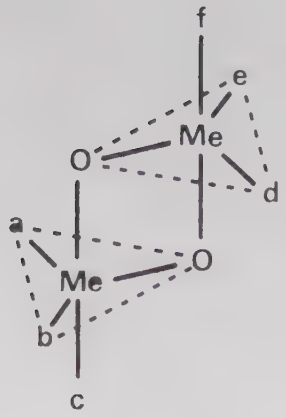
II.2.4. Détermination de la masse moléculaire

Par spectrométrie de masse, le pic moléculaire correspond à une masse de 806g pour $\{CoBrL_b\}$, correspondant parfaitement à une molécule dimère (M = 806,2g).

L'étude des monocristaux, obtenus pour un certain nombre de composés (15), confirme ce résultat : le groupe spatial $P2_1/c$ nécessite la présence de deux motifs dimères et vraisemblablement pas moins (cf. chapitre I).

II.2.5. Hypothèse de structure

L'accessibilité à une coordinence de cinq sous forme d'un module dimère ne peut se concevoir que si l'on utilise, par rapport aux complexes tétracoordinés, un site de coordination supplémentaire; seul l'atome d'azote, nous l'avons vu, peut convenir. Pour atteindre la dimérisation dans une symétrie D_{3h}, deux solutions sont possibles : l'accolement des deux bipyramides trigonales peut se faire, soit par une face, soit par une arête. La première éventualité nécessiterait un comportement distinct des deux coordinats L^- et une torsion inconcevable de l'un d'entre eux, celui supposé lié par ses trois centres donneurs. L'arrangement le plus probable serait donc le suivant :



Si l'on se réfère comme précédemment à la position des fréquences $\nu(C=O)$, les oxygènes pontés proviendraient des carbonyles. En a, b ou c d'une part, en d, e ou f d'autre part, seraient positionnés X^- et les deux autres atomes donneurs de L^- (à savoir l'azote et l'oxygène du phosphoryle). Une formule symétrique (a = d, b = e, c = f) serait vraisemblable.

II.3. ETUDE DES COMPLEXES HEXACOORDINES

$\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$, Y = S, Se

Une simple trace d'eau dans le solvant utilisé pour la réaction d'échange de KNCY et de $\{CoBrL_c\}$ suffit pour que les résultats analytiques soient alors en accord avec la stoechiométrie $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$ et non plus $\{Co(NCY)L_c\}$. L'obtention de ces échantillons à l'état pur est assez délicate d'autant plus que la précipitation de produits secondaires doit être évitée (15).

Des variations spectroscopiques dans le visible et l'infrarouge en particulier sont inhérentes à la présence de cette molécule d'eau.

II.3.1. Résultats spectroscopiques dans le visible

Les spectres électroniques par réflectance des complexes $\{Co(NCS)L_c\}$ et $\{Co(NCS)L_c(H_2O)\}$ reproduits sur les figures 2 et 3 réflètent des différences de stéréochimie. Par contre, l'analogie de positions des principales absorptions relatives à l'espèce hydratée (8300, 12900, 17700 et 20200 cm^{-1}) et au composé $\{CoBr(L')\}Br$ contenant un coordinat L' tétraminé (54) (8900, 13400, 17500 et 21500 cm^{-1}) autoriserait l'hypothèse d'un arrangement similaire. La structure de ce dernier dérivé, apparentée

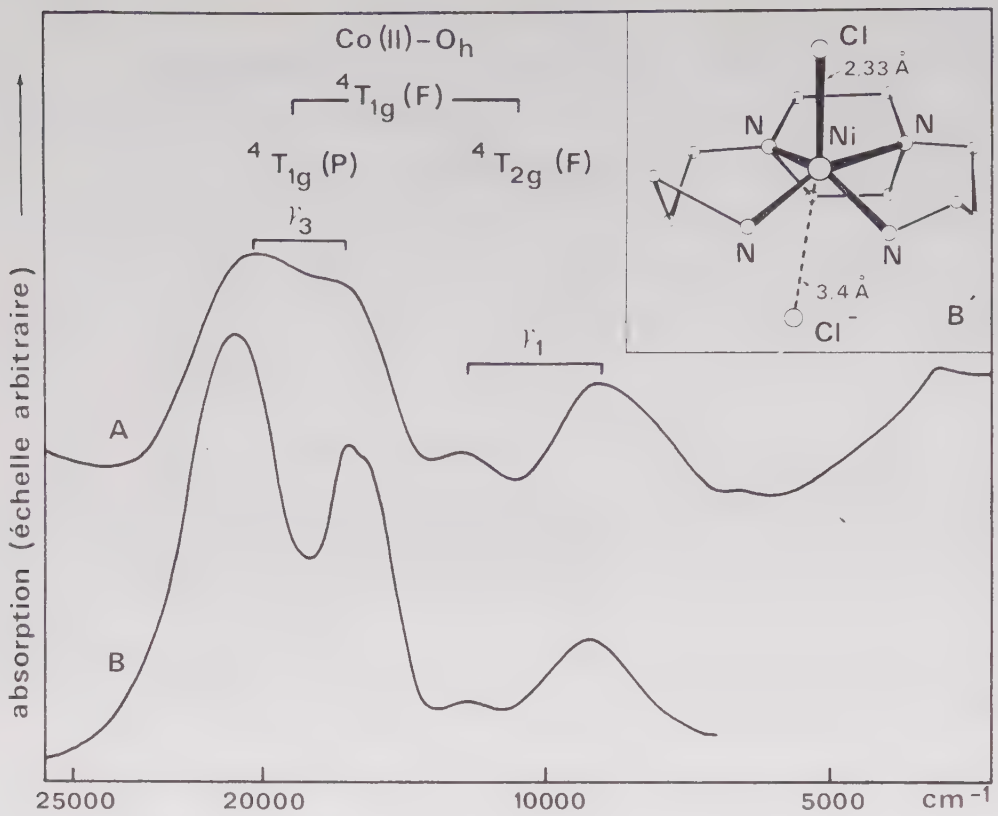


Figure 2 - Spectres électroniques par réflectance de composés du cobalt(II)

A) {Co(NCS)$L_c(H_2O)$}

B) {CoBr(3,22,3-tet)}Br (54), relié structuralement à B' (55)

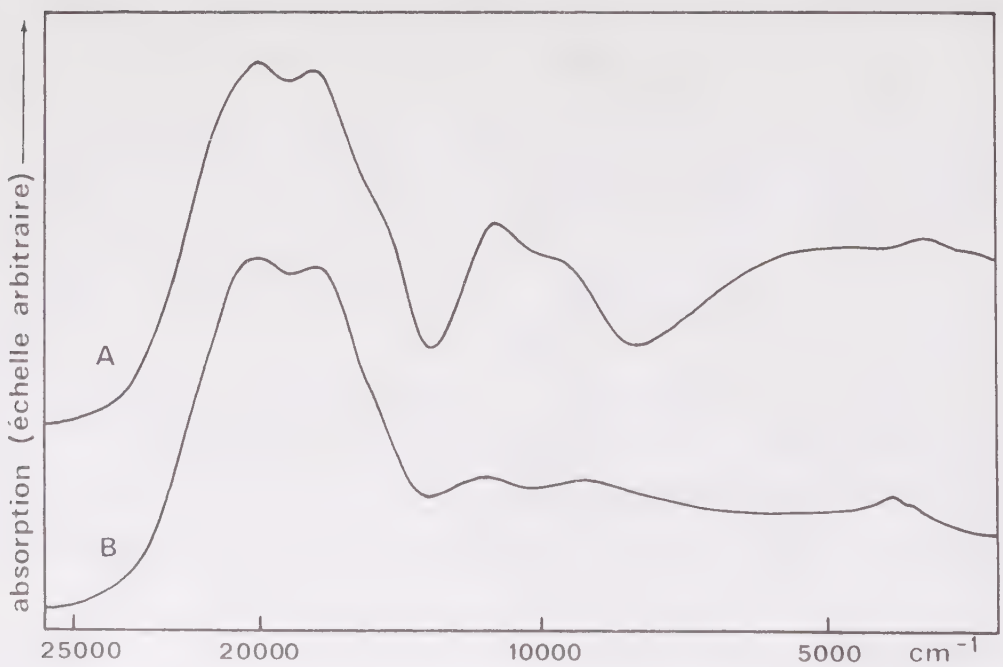


Figure 3 - Spectres électroniques de composés du cobalt(II)

Co(NCS)L_c à l'état solide

en solution dans $CHCl_3$

à celle de {NiCl(L')}Cl schématisée par B' (55) (cf. figure 2), peut être décrite par une pyramide à base carrée; l'atome de chlore agissant comme stabilisateur ionique est placé près du sixième site de coordination d'un octaèdre à 3,4 Å de l'atome de nickel. On conçoit que lorsque cette distance diminue, la distinction entre les symétries O_h et C_{4v} sur la base de résultats spectroscopiques dans le visible peut être arbitraire. La présence d'une absorption dans la région 11000 - 14000 cm^{-1} (47) serait, dans certains cas limites, un critère insuffisant pour définir l'appartenance à un entourage de type C_{4v} ; des déformations importantes par rapport à un octaèdre régulier peuvent en effet provoquer un dédoublement de la transition $\nu_1(^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F))$ qui, toutefois, conserverait une valeur moyenne située dans l'intervalle de fréquence 5500 - 11000 cm^{-1}.

Dans le cas présent, un calcul du champ de coordinat Dq basé sur ν_1 et ν_3 (56), enveloppes de deux composantes (cf. figure 2), conduit à une valeur de 940 cm^{-1}, intermédiaire entre celles caractérisant les chromophores CoO_6 (900 cm^{-1} pour $\{Co(H_2O)_6\}^{2+}$) et CoN_6 (1100 cm^{-1} pour $\{Co(NH_3)_6\}^{2+}$)(57).

Compte tenu de ces renseignements, il apparaît que la géométrie globale des composés $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$, isotypes semble-t-il, peut être représentative, soit d'une structure octaédrique, soit d'un arrangement C_{4v}.

II.3.2. Liaison de la molécule d'eau

L'écriture $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$ se justifie par les résultats de l'étude dans l'infrarouge. La prise en considération des données du tableau IV et de la figure 4 permet de dégager les points suivants :

- le dédoublement observé au niveau des absorptions $\nu(OH)$ traduit une distorsion de la molécule d'eau impliquant une non-équivalence des atomes d'hydrogène (58);
- les pics pointés, dans la région 650 - 600 cm^{-1}, à des fréquences voisines de celles caractérisant le complexe $\{Co(H_2O)_2(3\text{-Etpy})_4\}Br_2$ (654 cm^{-1} et 606 cm^{-1} (59)) sont attribués, par analogie, aux mouvements de balancements dans

TABLEAU IV

POSITIONS (en cm^{-1}) DES ABSORPTIONS DANS L'INFRAROUGE DUES A LA MOLECULE D'EAU.

attribution / composé	ν(OH)	$\delta(H_2O)$	ν_c	ν_A	$\nu(Co\text{-}OH_2)$
$\{Co(NCS)L_c(H_2O)\}$	3660, 3380 *	~1660 *	648 •	608 M	363 f
$\{Co(NCSe)L_c(H_2O)\}$	3658, 3350 *	~1660 *	647 f	602 M	362 f

ν_c : balancement dans le plan (rocking); ν_A : balancement hors du plan (wagging)

* : absorption large; • : attribution incertaine.

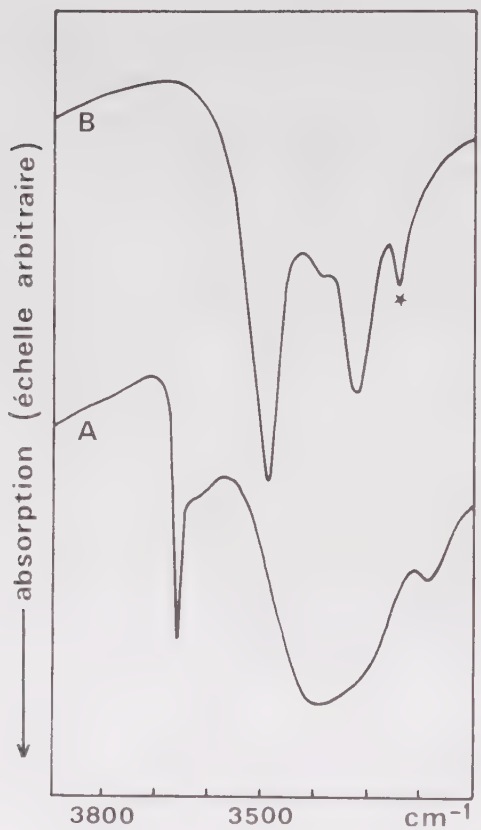


Figure 4 - Absorptions dans l'infrarouge dues aux vibrations de valence de l'eau dans les complexes.

A) $\{Co(NCS)L_c(H_2O)\}$

B) $\{NiCl_3(H_2O)(L^+)\}.(L^+)Cl$ L^+ : cation N-chlorométhyldabconium (39)

* harmonique $\delta(OH_2)$

le plan et hors du plan de H_2O; l'observation de bandes fines, et non larges comme celles caractérisant l'eau de réseau, a été interprétée comme résultant d'une interaction de la molécule d'eau avec l'ion métallique (37) ;

. la présence d'une absorption, d'intensité moyenne à faible, absente dans les complexes non hydratés et située à une position telle que le rapport $\nu(Co-OH_2)/\nu_c$ soit de valeur comprise dans l'intervalle 0,5 - 0,6 (60), corrobore la liaison de la molécule d'eau à l'ion Co^{2+}.

II.3.3. Discussion

Ces résultats ne peuvent être conjointement expliqués que si l'on envisage une liaison faible de la molécule d'eau de telle sorte que la stéréochimie apparaisse, conformément aux données spectroscopiques dans le visible, de type soit octaédrique, soit pyramide trigonale. Cette hypothèse est d'ailleurs étayée par la fréquence $\nu(OH)$ pointée vers 3350 cm^{-1}, de valeur révélatrice d'une interaction peu forte. Cependant, puisque la participation de H_2O à la coordination semble effective, une structure octaédrique serait plus réelle.

Remarque : Cet exemple souligne les limites de la technique de spectroscopie dans le visible qui doit être utilisée avec précaution pour accéder à la géométrie d'un complexe.

II.4. ETUDE DE LA STABILISATION DE LA PENTACOORDINENCE

La distinction solution-état solide nous a paru nécessaire.

II.4.1. En solution

Seule la dissolution du dérivé $\{Co(NCS)L_c\}$ dans le chloroforme s'accompagne, comme le représente la figure 3, d'un changement conséquent, vers 10000 cm^{-1} en particulier. On observe, par contre, du point de vue position des bandes, une ressemblance marquée du spectre ainsi obtenu

(absorptions à 8500, 11800, 18100 et 20100 cm^{-1}) avec celui caractérisant le solide $\{Co(NCS)L_c(H_2O)\}$ (absorptions à 8300, 12900, 17700 et 20200 cm^{-1}). Une solvatation de l'espèce pentacoordinée conduisant à une structure octaédrique, comme fréquemment observé (42), est vraisemblable. Au vu des valeurs des fréquences, cette solvatation serait cependant incomplète et il est probable qu'un équilibre s'établisse entre les deux espèces. Un argument en faveur de cette hypothèse est fourni par l'analogie frappante de ce spectre avec celui enregistré sur un des solides isolés lors de nos essais de préparation de $\{Co(NCSe)L_c\}$ à l'état pur; cette poudre, d'après le diagramme de diffraction X, a été identifiée comme étant un mélange des complexes $\{Co(NCSe)L_c\}$ et $\{Co(NCSe)L_c(H_2O)\}$.

La nature du sixième coordinat ainsi fixé au complexe en solution n'a pu être précisée : il peut s'agir du chloroforme lui-même ou d'eau susceptible d'exister en traces dans le solvant.

II.4.2. A l'état solide

Nous tenterons de définir les facteurs susceptibles d'affecter la stéréochimie pentacoordinée de telle sorte que l'ion métallique adopte préférentiellement une géométrie soit octaédrique, soit tétraédrique; cette recherche a été facilitée par l'utilisation de coordinats L^-, d'encombrement variable suivant leur radical R.

II.4.2.1. Cas de l'hexacoordinence

Certaines conditions favorables sont requises pour atteindre ce nombre de coordination. Il est admis que deux effets, produits respectivement par l'ion métallique et par liaison hydrogène, peuvent se combiner pour assurer l'attache d'une molécule d'eau. Dans le présent, l'obtention exclusive de dérivés hexacoordinés avec le coordinat L_c^- (qui pourtant ne diffère de L_d^- que par son atome d'oxygène remplaçant un groupement CH_2) peut trouver son explication dans l'aptitude de ce coordinat à participer à une interaction avec H_2O par l'intermédiaire de son atome d'oxygène. La cohésion de l'ensemble serait assurée, comme suggéré pour le complexe $\{NiCl_3(H_2O)(L^+)\}.(L^+)Cl$ (39) (cf. figure 4), par liaison hydrogène entre la molécule d'eau liée et l'accepteur.

Remarque : Ce même phénomène serait prépondérant dans l'instabilité en solution des complexes $\{Co(NCS)L_c\}$.

II.4.2.2. Cas de la tétracoordinence

Un certain nombre d'observations nous a permis de mettre en évidence les rôles du coordinat L^-, de l'ion métallique et du coordinat X^-, en tant que contrôles efficaces de la stéréochimie des complexes jusqu'à présent étudiés :

- l'échec de nos essais de préparation de tout halogénocomplexe du cobalt(II) avec le coordinat L_a^- traduit l'existence d'une contrainte stérique nécessaire pour atteindre la pentacoordinence; la condition suffisante est requise avec $R = N(C_2H_5)_2$ pour l'ion Co^{2+} et avec R cyclique (L_c^- ou L_d^-) pour l'ion Zn^{2+};
- la différence de stéréochimie adoptée par les complexes $\{MeXL_b\}$ (D_{3h} pour $Me^{2+} = Co^{2+}$ et T_d pour $Me^{2+} = Zn^{2+}$) suggère l'influence de l'ion métallique qui, dans ce cas, prédomine celui du coordinat L^-; ce même facteur peut expliquer l'impossibilité d'isoler tout dérivé du nickel(II);
- l'inaptitude du cobalt(II) à former tout chlorocomplexe laisse entrevoir l'effet du coordinat X^-.

Ces données concourent à établir trois séquences relatives à chacun de ces paramètres; la coordinence de cinq sera favorisée par rapport à la symétrie tétraédrique suivant :

$$N(CH_2)_4O \simeq N(CH_2)_5 > N(C_2H_5)_2 > N(CH_3)_2$$

$$Co^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$$

$$Br^- > Cl^-$$

Une interférence de ces effets permet d'interpréter logiquement l'obtention des complexes pentacoordinés $\{ZnClL_c\}$ ou $\{ZnClL_d\}$.

II.5. CONCLUSION

- Les divers résultats relatifs aux halogéno et pseudohalogéno-complexes du cobalt(II) sont interprétables dans l'hypothèse d'une stéréochimie de type bipyramide trigonale. L'arrangement dimère nécessite l'utilisation de trois sites donneurs du coordinat L^- dont l'un (l'oxygène du carbonyle) interviendrait dans la formation d'un pont entre deux atomes de cobalt; le coordinat X^-, par sa contribution, complèterait l'ensemble.

- Par extrapolation, sans équivoque possible pour la plupart des composés, nous avons proposé une configuration similaire des coordinats L_c^- ou L_d^- et Cl^-, Br^- ou I^- autour du zinc(II).

- Cette structure est conservée en solution dans le chloroforme, sauf pour les dérivés $\{Co(NCY)L_c\}$; une solvatation de l'espèce pentacoordinée serait alors responsable des différences observées par spectroscopie dans le visible.

- Dans certains cas favorables, une molécule d'eau peut se greffer sur l'ion métallique par action conjuguée d'une liaison de coordination et de liaison hydrogène. Une interaction faible permet d'expliquer les perturbations stéréochimiques dues à l'occupation du sixième site de coordination de l'octaèdre.

- Trois paramètres conditionnent la stéréochimie de l'ensemble des halogénocomplexes du cobalt(II) et du zinc(II) : ce sont le coordinat X^-, l'ion métallique et le coordinat L^- intervenant par son encombrement stérique. Un ordre de priorité pour accéder à la pentacoordinence a été établi pour chacun de ces facteurs.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE COMPLEXES HEXACOORDINÉS DE TYPE $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$

$X^- = NO_3^-$; $L^- = L_a^-$, L_b^-; $Me^{2+} = Ni^{2+}$

$X^- = ClO_4^-$; $L^- = L_a^-$, L_b^-, L_c^-, L_d^-; $Me^{2+} = Ni^{2+}$, Co^{2+}.

S O M M A I R E

III.1. INTRODUCTION

III.2. RESULTATS ANALYTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES

III.3. JUSTIFICATION DE LA FORMULE PROPOSEE

III.3.1. Résultats conductimétriques

III.3.2. Résultats spectroscopiques dans l'infrarouge

III.3.2.1. Rôle de L^-

III.3.2.2. Rôle de X^-

III.3.2.3. Rôle de OH^-

III.4. ETUDE DE L'ENTOURAGE DE L'ANION COMPLEXE ET DISCUSSION

III.4.1. Résultats magnétiques et spectroscopiques dans le visible

III.4.2. Discussion

III.5. CONCLUSION

III.1. INTRODUCTION

La tendance des groupements potentiellement multidentates, perchlorate et nitrate, à former des liaisons de coordination est différente. La propriété de faible donneur du premier peut être illustrée par la formation de complexes ioniques du type $\{Me(Ph_3PO)_4\}(ClO_4)_2$ (61); en présence de ce même oxyde de triphénylphosphine, l'aptitude plus marquée de NO_3^- à réagir avec l'ion métallique se traduit alors par l'obtention des dérivés moléculaires $\{Me(NO_3)_2(Ph_3PO)_2\}$ (62). En fait, le plus souvent, le rôle de ClO_4^- se limite à celui de stabilisateur ionique dans l'édifice cristallin.

Dans le but de vérifier le comportement de ces deux anions, nous avons soumis les γ-amino β-cétophosphonates à l'action de nitrates et perchlorates métalliques $\{Me(H_2O)_6\}X_2$ (Me^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}). Si pour X^- = NO_3^-, il a été nécessaire de rechercher un milieu favorable à la précipitation des espèces présentement étudiées pour éviter celle des complexes $\{Me(NO_3)L\}$ analysés dans le chapitre IV, en aucun cas pour X^- = ClO_4^-, une quelconque difficulté n'a fait jour.

Hormis l'intérêt que nous venons de souligner, une comparaison de la réactivité des deux β-cétophosphonates $(CH_3O)_2POCH_2CON(CH_3)_2$ (6) et $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_2R$, vis-à-vis des perchlorates de cobalt(II) et de nickel(II) en particulier, n'était pas sans importance.

La formulation $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$ est basée sur un ensemble de résultats : analytiques, cristallographiques, conductimétriques et spectroscopiques dans l'infrarouge. Quelques données relatives à la géométrie de l'ion complexe complèteront l'identification de ces dérivés.

TABLEAU I

DETERMINATION ANALYTIQUE DE LA FORMULE CHIMIQUE

Formules	% exp (th) C	H	N	P	Me^{2+}	$d_{exp}(d_{th})$
$\{Ni_7(OH)_6(L_a)_6\}(NO_3)_2$ n=0 (a)	31,2 (31,57)	5,9 (5,88)	5,4 (5,45)	9,0 (9,04)	20,3 (20,01)	
n=0,6	33,3 (33,25)	6,0 (6,00)	5,4 (5,29)	8,9 (8,76)	19,6 (19,40)	1,50 (1,51)
$\{Ni_6(OH)_5(L_a)_5\}(NO_3)_2$ n=0,6	(33,12)	(5,92)	(5,43)	(8,56)	(19,50)	(1,28)
$\{Ni_8(OH)_7(La)_7\}(NO_3)_2$ n=0,5	(33,26)	(6,04)	(5,21)	(8,95)	(19,41)	(1,72)
$\{Ni_{13}(OH)_{11}(L_a)_{11}\}(NO_3)_4$ n=1,2	(33,24)	(5,96)	(5,35)	(8,67)	(19,45)	(1,39)
$\{Ni_7(OH)_6(L_a)_6\}(ClO_4)_2$ n=0	30,2 (30,46)	5,6 (5,68)	3,9 (3,95)	8,7 (8,72)	19,1 (19,30)	1,56 (1,58)
$\{Ni_6(OH)_5(L_a)_5\}(ClO_4)_2$ n=0	(29,74)	(5,55)	(3,85)	(8,50)	(19,38)	(1,35)
$\{Ni_8(OH)_7(L_a)_7\}(ClO_4)_2$ n=0	(30,99)	(5,78)	(4,01)	(8,87)	(19,24)	(1,81)
$\{Ni_{13}(OH)_{11}(L_a)_{11}\}(ClO_4)_4$ n=0	(30,13)	(5,62)	(3,90)	(8,62)	(19,34)	(1,47)
$\{Co_7(OH)_6(L_b)_6\}(ClO_4)_2$ n=0	34,4 (34,48)	6,2 (6,31)	3,7 (3,65)	8,3 (8,07)	18,2 (17,94)	
n=1,2	37,4 (37,42)	6,5 (6,48)				1,44 (1,43)

(a) n désigne la quantité de xylène.

TABLEAU II

DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES COMPLEXES $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$, nC_8H_{10}

Données \ $Me^{2+}; L^-; X^-; n$	$Ni^{2+}; L_a^-; NO_3^-; 0,6$	$Ni^{2+}; L_a^-; ClO_4^-; 0$	$Co^{2+}; L_b^-; ClO_4^-; 1,2$
a (Å)	14,12 ± 0,04	13,07 ± 0,08	29,30 ± 0,15
b (Å)	25,45 ± 0,10	20,60 ± 0,10	23,40 ± 0,10
c (Å)	13,10 ± 0,04	18,50 ± 0,15	17,05 ± 0,08
α	91°20' ± 20'	90°	90°
β	96°20' ± 20'	116°20' ± 20'	105°50' ± 10'
γ	91°25' ± 10'	90°	90°
V(Å³)	4670 ± 50	4470 ± 70	11250 ± 150
d_{exp}	1,50 ± 0,05 (a)	1,56 ± 0,05 (b)	1,44 ± 0,05 (c)
Z	2	2	4
d_{th}	1,51 ± 0,04	1,58 ± 0,03	1,43 ± 0,04
Réflexion			
h + l			h + k = 2n
h, 0, l		= 2n	l = 2n (h = 2n)
0 k 0		k = 2n	k = 2n
Groupe	P1 ou P$\bar{1}$	$P2_1/c$	Cc ou C_2/c
Symétrie	triclinique	monoclinique	monoclinique

a) mesure effectuée par flottation d'un monocristal dans un mélange cyclohexane-bromoforme.

b) mesure effectuée par pycnométrie dans le cyclohexane.

(c) mesure effectuée par flottation d'un monocristal dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

III.2. RESULTATS ANALYTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES

Les dosages des différents éléments carbone, hydrogène, azote, phosphore et nickel ou cobalt, reportés pour trois dérivés dans le tableau I, permettent d'établir en particulier les rapports %Ni/%C et %Ni/%N; avec le coordinat L_a^-, leurs valeurs sont respectivement de 1,20 et 0,88 pour $X^- = NO_3^-$ et de 1,16 et 1,17 quand X^- est le perchlorate. Compte tenu de ces seules données, une formule stoechiométrique nécessite :

- soit 6 ions métalliques, 5 coordinats organiques et 7 azotes (c'est-à-dire 2 NO_3^-)
- soit 7 " " , 6 " " et 8 " "
- soit 8 " " , 7 " " et 9 " "
- soit 13 " " ,11 " " et 15 " (c'est-à-dire 4 NO_3^-).

Il apparaît que l'équilibre ionique ne peut être ainsi atteint. Les ions supplémentaires indispensables à la neutralité de la formule sont en fait, nous le verrons, des groupements hydroxydes. Les quatre formulations possibles sont consignées dans le tableau I.

L'indétermination, ainsi mise en évidence, aurait pu être levée par la connaissance du pourcentage de X^- contenu dans les solides. Les dosages de chlorure effectués par le service de microanalyse du CNRS et ceux de nitrate réalisés par nous-mêmes suivant la technique de DEWARDA (63) n'étant pas reproductibles avec une précision suffisante, le problème n'a pu être résolu de cette façon.

Une étude sur monocristaux semblait alors seule efficace pour faire ce choix, la connaissance du volume de la maille cristalline étant une étape indispensable pour accéder à la valeur de la densité théorique d'un produit de masse moléculaire donnée. Après différents essais de recristallisation des poudres dans les solvants usuels, le résultat escompté a pu être atteint dans le xylène. Les espèces alors obtenues contiennent, dans certains cas, du solvant, de quantité déterminée par dosage analytique, mais dont la présence n'entraînerait pas de modification fondamentale dans la géométrie des composés : les spectres dans le visible et l'infrarouge restent inchangés (même les absorptions IR dues au xylène, masquées par celles spécifiques du produit lui-même, ne sont pas décelables).

L'écart entre les densités théoriques et expérimentales permet d'éliminer les deux stoechiométries $\{Ni_6(OH)_5(L)_5\}X_2$ et $\{Ni_8(OH)_7(L)_7\}X_2$; la solution $\{Ni_7(OH)_6(L)_6\}X_2$ paraît logique. Cependant si ces constantes physiques sont entachées d'une erreur quelque peu plus importante que celle que nous leur avons attribuée (cf. tableau II), la formule avec treize atomes nickel(II) ne peut, à la limite, être exclue. Pour placer treize atomes dans la maille $P2_1/c$ (le nombre de molécules par maille serait alors égal à l'unité), il est nécessaire d'envisager l'un d'entre eux en position d'ordre un, ce qui habituellement n'est pas réalisable avec les caractéristiques de ce groupe; seule l'hypothèse d'un désordre statistique, de plus fort peu probable, permettrait d'interpréter une telle structure*.

D'après ces informations, il est donc raisonnable de proposer la stoechiométrie $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$ pour l'ensemble de nos composés.

Remarques : - *La superposition parfaite des spectres dans le visible d'une part et dans l'infrarouge de 450 à 200 cm^{-1} d'autre part, pour tout dérivé du nickel(II) contenant un même coordinat L^-, autorise la conclusion d'une formulation identique de l'ion complexe, quel que soit X^-;*

- *l'observation d'une analogie des diffractogrammes de poudres des perchlorates laisse présager l'isotypie des composés du cobalt(II) et du nickel(II), pour un même coordinat L^- (un doute subsiste cependant pour L_c^-, un des dérivés précipitant sous forme de pâte mal cristallisée).*

* *Nous remercions Monsieur D. GRANDJEAN, professeur à l'Université de Rennes, qui, par une discussion fructueuse, nous a permis d'avancer ces arguments cristallographiques.*

III.3. JUSTIFICATION DE LA FORMULE PROPOSEE

L'écriture adoptée est basée sur un certain nombre de considérations.

III.3.1. Résultats conductimétriques

En tenant compte de la masse moléculaire de l'entité préconisée par les résultats précédents, les conductivités ont été mesurées dans le nitrométhane, à la concentration $8{,}5.10^{-4}$M. Les valeurs obtenues - 175 à 195 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ - traduisent l'existence d'électrolytes 2-1 (Λ est de l'ordre de 160 à 200 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour un domaine de concentration allant de 2.10^{-4}M à 10^{-3}M (64)).

III.3.2. Résultats spectroscopiques dans l'infrarouge

III.3.2.1. Rôle de L^-

Les modifications dans les fréquences de vibration ν(C=O) et ν(P=O) de ces coordinats permettent de vérifier que leurs deux atomes d'oxygène participent à une interaction avec l'ion métallique (cf. tableau III). Si le déplacement de la bande correspondant à la liaison phosphore-oxygène est plus faible que celui noté par les complexes des chapitres I et II, la fréquence caractéristique de la vibration ω(cycle) serait supérieure.

III.3.2.2. Rôle de X^-

Qu'il s'agisse de NO_3^- ou de ClO_4^-, aucune interaction avec l'ion métallique n'a été décelée.

- Deux des trois absorptions (cf. tableau III) caractéristiques du nitrate ionique de symétrie D_{3h} ont pu être repérées (ν_4 est masquée). Toute coordination aurait provoqué l'apparition de ν_1 vers 1050 cm^{-1} et un dédoublement dû à une levée de dégénérescence des modes E' spécifiques de ν_3 et ν_4 (65). L'absorption unique correspondant à la combinaison $\nu_1 + \nu_4$ corrobore ce résultat (66).

TABLEAU III

POSITIONS (en cm^{-1}) DE QUELQUES ABSORPTIONS DANS L'INFRAROUGE SPECIFIQUES DES COMPLEXES $\{Ni_7(OH)_6(L)_6\}X_2$

L^-, X^-, OH^- / Composés	L^-	X^-	OH^-
	$\nu(P\rightarrow O)$; ω(cycle); $\nu(C=O)$ et/ou $\nu_{as}(P=C=C)$	NO_3^- (a) et ClO_4^- (b)	$\nu(OH)$, $\nu(OD)$; $\nu(Ni-OH)$, $\nu(Ni-OD)$
$\{Ni_7(OH)_6(L_b)_6\}(NO_3)_2$	1180 ; 1420 ; 1584(ép), 1572 ($\Delta\nu$=78)	837(ν_2), 1366(ν_3), 1738 ($\nu_1 + \nu_4$)	3580★
$\{Ni_7(OD)_x(OH)_{6-x}(L_d)_6\}(ClO_4)_2$	1180 ; 1415 ; 1584(ép), 1570 ($\Delta\nu$=75)	~1100★(ν_3), 624 (ν_4)	3645, 2685; 509 , 494

★ absorption large

a) ν_1 : ν_s(N-O) (A_1'); ν_2 : ν_d(N-O) (A_2''); ν_3 : $\pi(NO_3)$ (E'); ν_4 : δ_d(ONO) (E')

b) ν_1 : ν_s(Cl-O) (A_1); ν_2 : δ_d(ONO) (E); ν_3 : ν_d(Cl-O) (F_2); ν_4 : δ_d(O-Cl-O) (F_2)

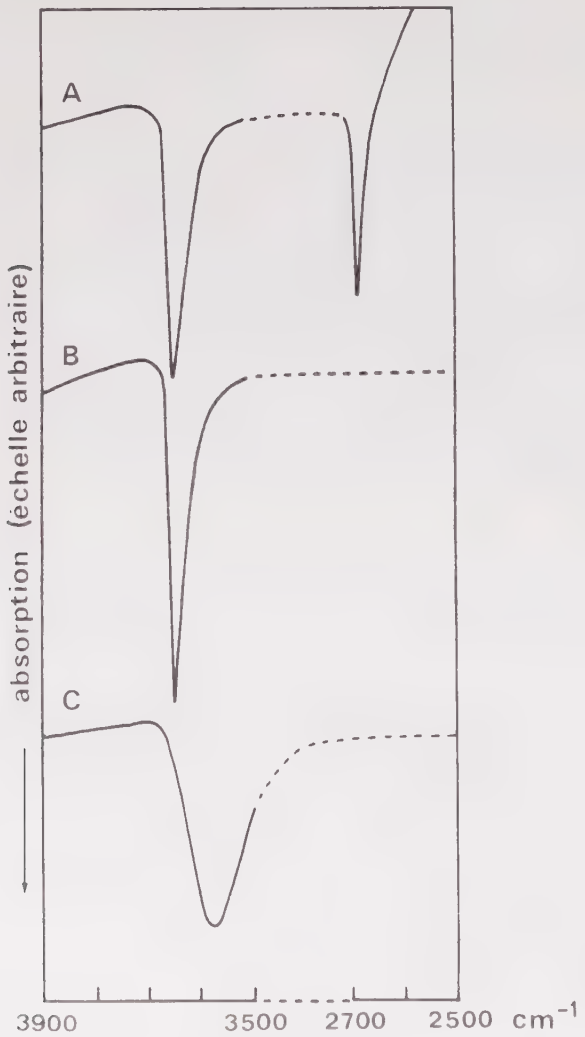


Figure 1

Spectres dans l'infrarouge des complexes :

A) $\{Ni_7(OD)_x(OH)_{6-x}(L_d)_6\}(ClO_4)_2$

B) $\{Ni_7(OH)_6(L_d)_6\}(ClO_4)_2$

C) $\{Ni_7(OH)_6(L_b)_6\}(NO_3)_2$

- L'ion ClO_4^- conserve également sa symétrie tétraédrique; en particulier la bande large située vers 1100 cm^{-1} ne manifeste aucun éclatement, indice d'une coordination monodentée (C_{3v}) ou bidentée (C_{2v}) (67).

III.3.2.3. Rôle de OH^-

Si l'on examine la région spectrale 3700 - 3500 cm^{-1}, caractéristique des vibrations de valence ν(OH) (23), l'absorption qui y est notée (cf. figure 1) a été attribuée à la présence des groupements OH^-; l'observation de ce pic, unique et fin quand X^- est ClO_4^-, alliée à l'absence de bande vers 1600 cm^{-1} due à $\delta(H_2O)$, permet de rejeter l'existence éventuelle de molécules d'eau.

L'équilibre ionique étant assuré par les deux ions X^-, les six hydroxydes ne peuvent intervenir que comme coordinats. Une deutériation a été entreprise dans le but de préciser leur interaction avec l'ion métallique. Réalisée sur le composé $\{Ni_7(OH)_6(L_d)_6\}(ClO_4)_2$, la substitution isotopique n'a pu être totale; l'interprétation ne s'en trouve guère facilitée car les deux absorptions correspondant à ν(Ni-OH) et ν(Ni-OD), logiquement, coexistent. Le pic pointé à 509 cm^{-1}, soit dans le domaine de fréquence attendu 563 - 500 cm^{-1} (21), diminue nettement d'intensité après deutériation du complexe tandis qu'une absorption supplémentaire apparaît à 494 cm^{-1}. Dans l'hypothèse d'une attribution de ces bandes aux vibrations des liaisons étudiées, le rapport ν(Ni-OH)/ν(Ni-OD), de valeur 1,03, correspondrait au déplacement prévu (68).

Il apparaît que la forme et la position de l'absorption ν(OH) serait spécifique de X^-. Dans le cas des complexes stabilisés par NO_3^-, l'élargissement net et le déplacement en fréquence, d'environ 50 cm^{-1}, de cette bande par rapport à celle observée quand X^- est ClO_4^-, sont deux faits caractéristiques de l'existence de liaisons hydrogène (69). Une interaction semble donc se créer entre le cation complexe par l'intermédiaire de OH^- et l'anion NO_3^-. La force des liens ainsi formés est directement liée à la position de l'absorption ν(OH) (70). On peut donc penser que pour les dérivés avec ClO_4^-, ces liaisons, si elles existent (cette hypothèse pourrait expliquer la dissymétrie du pic considéré vers les basses fréquences), seraient

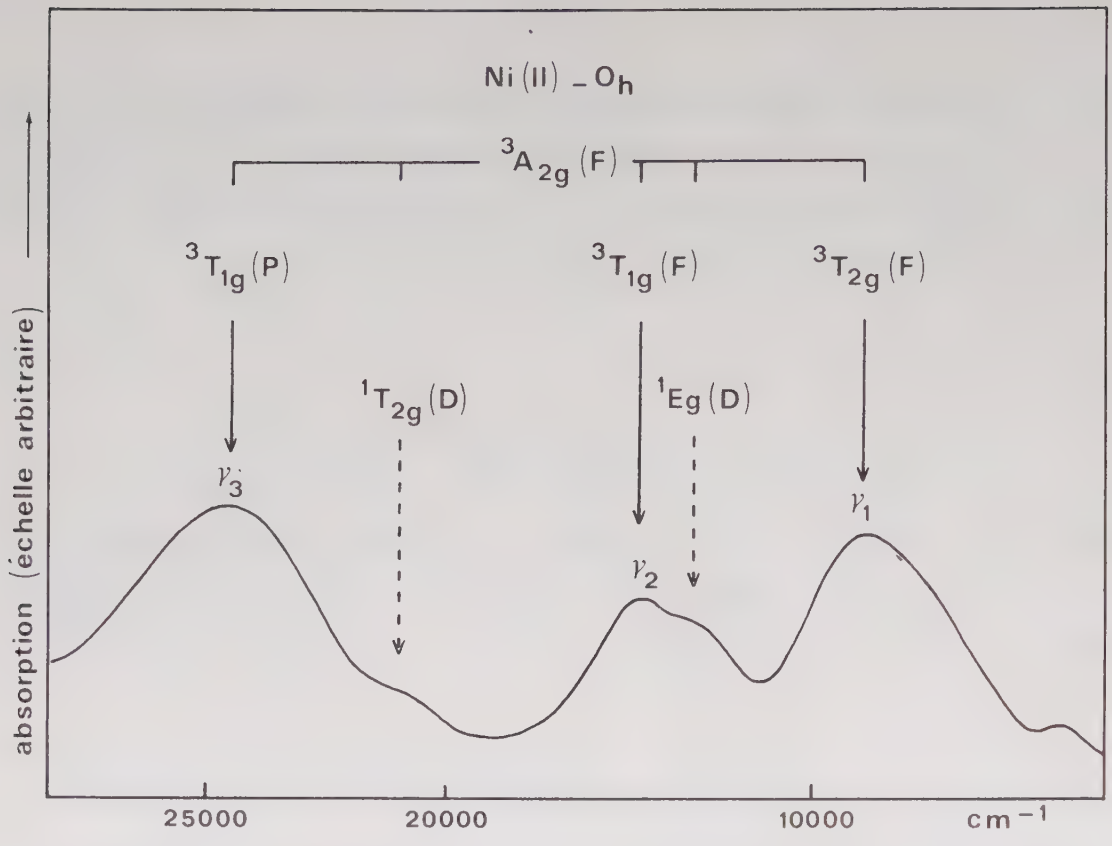


Figure 2

Spectres électroniques par réflectance des complexes :

Figure 2 : $\{Ni_7(OH)_6(L_a)_6\}(ClO_4)_2$

Figure 3 : $\{Co_7(OH)_6(L_a)_6\}(ClO_4)_2$

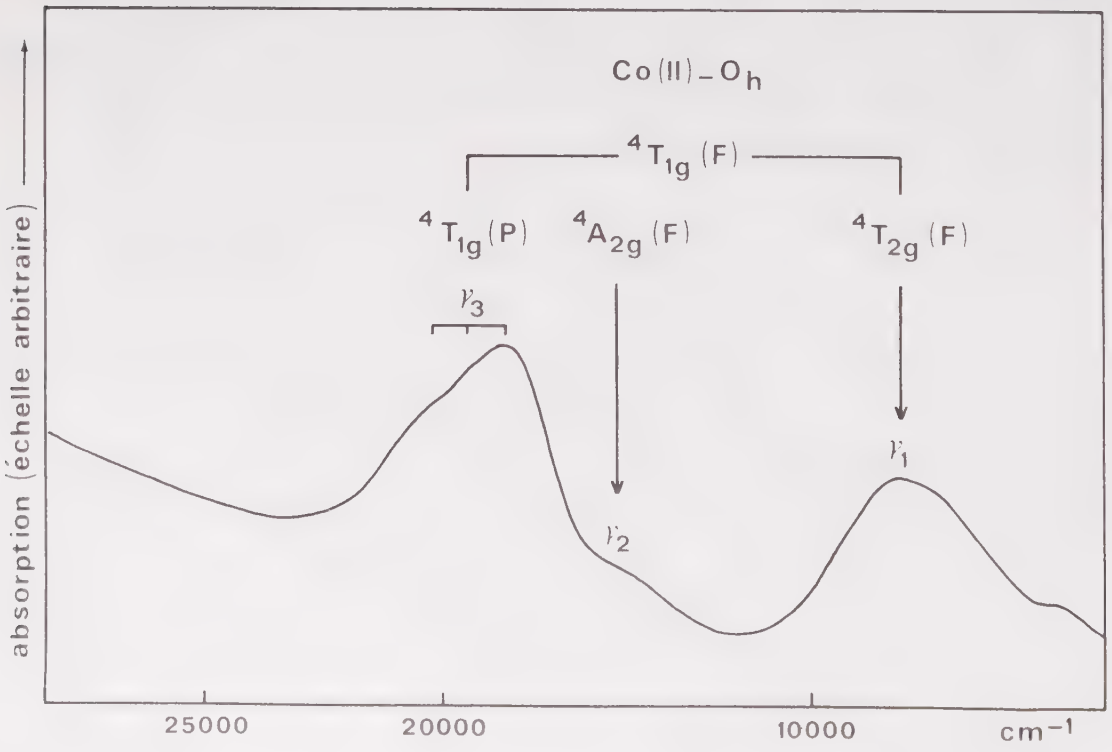


Figure 3

certainement très faibles; ceci est compatible avec la valeur de 1,36 du rapport $\nu(OH)/\nu(OD)$ (69). La participation de NO_3^- et éventuellement de ClO_4^- à la formation de liaisons hydrogène avec OH^- suivrait l'ordre établi par KECKI pour H_2O, soit $I^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- > F^- > ClO_4^-$ (71). De telles interactions ne sont pas surprenantes; de nombreuses structures par diffraction X en font état, qu'il s'agissent de NO_3^- (72,73) ou même de ClO_4^- (74).

III.4. ETUDE DE L'ENTOURAGE DE L'ANION COMPLEXE ET DISCUSSION

III.4.1. Résultats magnétiques et spectroscopiques dans le visible

Les moments magnétiques mesurés à température ambiante, soit 3,20 à 3,25 m.B. pour les complexes du nickel(II) et 4,75 à 5,00 m.B. pour ceux du cobalt(II), permettent d'envisager un entourage octaédrique de l'ion métallique; pour ce type de symétrie, les valeurs prévues se situent dans les intervalles 3,0 - 3,3 m.B. et 4,7 - 5,2 m.B. (46).

Les spectres électroniques enregistrés à l'état solide et en solution dans le chloroforme, d'après la position des absorptions et leur intensité, étayent cette hypothèse (75). Les figures 2 et 3 reproduisent les allures spectrales spécifiques des dérivés du cobalt(II) (de couleur rose) et du nickel (couleur verte). Les différentes transitions électroniques ont été attribuées par utilisation des diagrammes semi-empiriques des niveaux d'énergie établis par J. REEDIJK et coll. (56, 76).

- Pour l'ion d^8, le dédoublement net vers 14500 cm^{-1} ainsi que l'observation, à la fréquence la plus élevée, de l'absorption due à la transition permise, sont en relation avec le rapport Dq/β de valeur égale à 1,03 pour le complexe $\{Ni_7(OH)_6(L_a)_6\}(ClO_4)_2$. (Dq paramètre de dédoublement du champ cristallin, β paramètre de Racah de répulsion interélectronique).

- Avec l'ion d^7, une interaction de l'état $^4T_{1g}(P)$ avec les états supérieurs ^2P et ^2G permet d'expliquer les épaulements notés vers 20000 cm^{-1}. Les valeurs relativement élevées des coefficients d'extinction moléculaire pour une symétrie octaédrique régulière (ε_{max} de l'ordre de 100 à 180 $cm^2.mole^{-1}$) sont interprétables par l'existence de déformations.

III.4.2. Discussion

L'ensemble de ces résultats conduit aux remarques suivantes :

1. Dans l'attente des conclusions de l'étude structurale complète du composé $\{Ni_7(OH)_6(L_a)_6\}(ClO_4)_2$ qui doit être réalisée par Madame M. LOUËR du laboratoire du professeur D. GRANDJEAN, il est possible de se représenter par l'esprit un schéma de l'ion complexe. La stéréochimie d'ensemble étant pseudo-octaédrique, les sept ions métalliques dans ce type de symétrie nécessitent au minimum vingt quatre donneurs, ce minimum étant atteint par accolement des sept octaèdres par une face. Ces vingt quatre donneurs sont dénombrables en considérant les six groupements OH^- et les six coordinats organiques L^- tridentés.

2. La stoechiométrie de ces composés, différente de celle adoptée par les complexes du N,N-diméthyl carbamoyl méthyl phosphonate, du type $\{MeL_3\}(ClO_4)_2$, souligne l'importance du méthylène inséré entre le carbonyle et le groupement amino du coordinat $(CH_3O)_2POCH_2CON(CH_3)_2$. De ces deux β-cétophosphonates, l'un intervient à l'état neutre, l'autre sous forme anionique; et encore, l'un réalise à lui seul l'entourage octaédrique, l'autre nécessite l'intervention d'hydroxydes, ce qui traduit le caractère moins fort de notre coordinat. Dans les deux cas cependant, le perchlorate joue simplement un rôle d'anion.

3. Quelles que soient les conditions opératoires, en aucun cas avec l'ion ClO_4^-, nous n'avons pu isoler des complexes moléculaires. Par contre, l'obtention de nitratocomplexes de stoechiométrie $\{Me(NO_3)L\}$ (cf. chapitre IV) serait en général favorisée par rapport à celle des dérivés ioniques. Ce fait confirme le faible pouvoir donneur du perchlorate.

III.5. CONCLUSION

En incluant dans le milieu réactionnel un nitrate ou un perchlorate de cobalt(II) et de nickel(II), les γ-amino β-cétophosphonates peuvent donner naissance à des entités, de stoechiométrie particulière.

. Un certain nombre de considérations nous ont permis de proposer la formule chimique et l'écriture $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$

- la masse moléculaire est déterminée indirectement par une étude sur monocristaux;
- les composés sont des électrolytes 2-1 dans le nitrométhane ;
- nitrate et perchlorate jouent le rôle d'anions;
- les groupements hydroxydes complètent la géométrie de l'ion complexe;
- l'entourage des ions métalliques serait pseudo-octaédrique.

. La cohésion de l'ensemble serait assurée par liaisons hydrogène entre le nitrate (et éventuellement le perchlorate) et le cation complexe par l'intermédiaire des coordinats OH^-.

. A ces résultats, il faut ajouter :

- la confirmation, obtenue au cours de cette étude, du faible pouvoir donneur du perchlorate;
- l'influence, jugée déterminante, du pont méthylène introduit dans le coordinat $(CH_3O)_2POCH_2CON(CH_3)_2$ sur la stoechiométrie des nouveaux dérivés.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE NITRATOCOMPLEXES HEXACOORDINÉS DE TYPE $\{Me(NO_3)L\}$

$Me^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$; $L^- = L_a^-, L_b^-, L_c^-, L_d^-$.

S O M M A I R E

IV.1. INTRODUCTION

IV.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLOGRAPHIQUES

IV.3. ETUDE DE LA COORDINATION DE NO_3^-

IV.3.1. Etude de la position des fréquences de combinaison $\nu_2 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_5$

IV.3.2. Etude des rapports de dépolarisation des trois absorptions dans le Raman situées aux fréquences les plus élevées

IV.3.3. Etude de l'intensité de ces absorptions dans le Raman

IV.4. ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DES COMPLEXES

IV.4.1. Résultats de la spectrométrie de masse

IV.4.2. Résultats magnétiques et spectroscopiques dans le visible

IV.4.3. Résultats de RMN

IV.4.3.1. Etude spectrale

IV.4.3.2. Etude du problème de la liaison de l'atome d'azote

IV.4.4. Hypothèse de structure

IV.5. RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONCLUSION

IV.1. INTRODUCTION

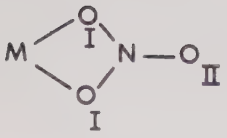
Malgré la similitude de leurs rayons ioniques (r_{Cl^-} = 1,81 Å; $r_{NO_3^-}$ = 1,89 Å) (77), les ions chlorure et nitrate se différencient notamment par leur aptitude à intervenir dans les complexes du cobalt(II) et du nickel(II), en présence des γ-amino β-cétophosphonates. Nous avons en effet signalé dans le chapitre II qu'aucun dérivé {CoClL} ou {NiClL} n'avait pu être isolé. Le fort pouvoir complexant de NO_3^-, connu pour participer fréquemment à la formation de liaisons de coordination, autorise l'obtention de composés du type $\{Me(NO_3)L\}$. La tendance de ce groupement à se coordonner est si prononcée que l'utilisation d'un agent déshydratant tel le diméthoxypropane n'a été qu'exceptionnellement nécessaire; en opérant ainsi, la précipitation de l'espèce $\{Ni_7(OH)_6(L_a)_6\}(NO_3)_2$ est évitée, celle du dérivé $\{Ni(NO_3)L_b\}$,exempt de toute trace de l'espèce ionique,est assurée.

L'abondance des études structurales réalisées sur les nitrato-complexes montre l'intérêt créé par le caractère polyvalent de NO_3^-. Théoriquement, ce coordinat est capable d'intervenir sous plusieurs formes représentées ci-après; seules les liaisons tridentée C_{3v} et monodentée C_{2v} restent, à ce jour, théoriques. Les références bibliographiques indiquées entre parenthèses illustrent par un exemple de structure chaque type de coordination.

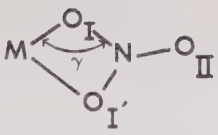
La variété des moyens proposés en vue d'une identification du mode de liaison (11) et les controverses dont a fait l'objet ce coordinat soulignent l'importance du problème. L'origine de ces difficultés peut, en général, être reliée à l'une des causes suivantes :

- la diversité du mode de coordination n'est pas suivie par celle de la symétrie de site qui est toujours soit C_{2v}, soit C_s;

Bidenté

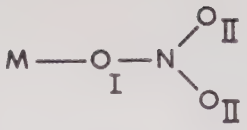


C_{2v} (11)

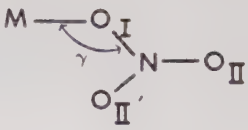


C_s (11)

Monodenté

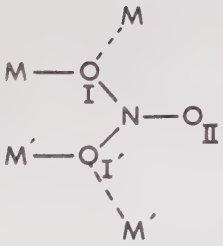


C_{2v}

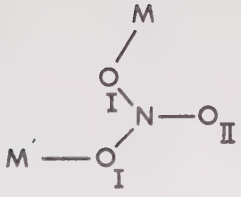


C_s (11)

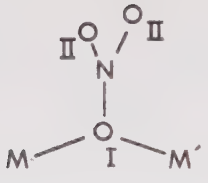
Ponté



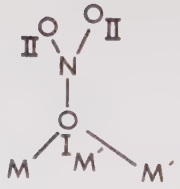
C_{2v} (11,78)



C_s (78,79)

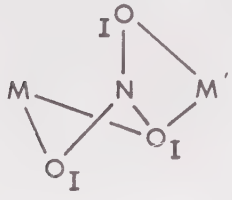


C_{2v} (11)



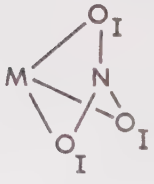
C_s (11)

Double bidenté ponté



C_s (80)

Tridenté



C_{3v}

Figure 1 - Modes de coordination théoriques du groupement nitrate.

- la distinction du caractère de monodentate et de bidentate dans la symétrie C_s est, en fait, conventionnelle. Si l'on se reporte à la figure 1, il apparaît que l'asymétrie du bidentate croissant par augmentation de l'angle γ , à la limite de 110° (81), un rôle de monodentate est conféré au coordinat;
- la présence fréquente de deux groupements NO_3^- pour un même ion métallique rend encore plus délicate l'attribution du mode de liaison ; tous deux peuvent avoir un rôle équivalent (82,83) mais il n'est pas rare de voir l'un bidentate symétrique, l'autre asymétrique (84), ou même l'un lié, l'autre ionique (85).

Dans le cas présent, un rapport Me/NO_3 égal à l'unité facilitait a priori la résolution du problème. La séparation des varités cristallographiques isolées dans deux séries de composés, avec les coordinats L_b^- et L_c^- en particulier, a permis de confronter leurs différentes caractéristiques physico-chimiques et de les utiliser pour préciser le mode de coordination de NO_3^-. Jointes aux résultats stéréochimiques, ces données nous ont amené à proposer une hypothèse de structure.

IV.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLOGRAPHIQUES

Cette analyse systématique qui nous a paru indispensable doit être considérée comme préliminaire à toute étude physico-chimique ultérieure.

Dans le cas des complexes $\{Me(NO_3)L_c\}$, il s'est en effet avéré que l'obtention de phases cristallines pures était plus fortuite que générale.

Nous n'entrerons pas dans le détail des conditions opératoires; les résultats dépendent,en fait, de plusieurs facteurs qui sont :

. la nature du solvant utilisé,

. l'ajout ou non de solvant au γ-amino β-cétophosphonate,

. enfin la vitesse de précipitation du complexe.

A ces influences s'ajoute la "coupure" éventuelle de L_cH qui a pour conséquence la formation d'un produit secondaire analysé comme étant $O(CH_2)_4NH_2\text{-}NO_3$.

Les différentes phases et leurs mélanges ont été définies par une étude des diagrammes de diffraction sur monocristaux et sur poudre cristalline*:

- α et β sont tous deux de symétrie monoclinique avec pour groupe d'espace $P2_1/c$ mais des paramètres de maille distincts;
- γ cristallise dans la symétrie triclinique (cf. tableau II);
- l'indexation des raies de diffraction (un exemple est donné dans le tableau III) a permis l'identification des mélanges consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

CONDITIONS D'OBTENTION DES VARIETES CRISTALLINES DE $\{Me(NO_3)L_c\}$

Conditions \ $\{Me(NO_3)L_c\}$	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Préparation directe	γ α* + β*	γ* γ + α* γ + α + β α	γ γ + α γ + ε
Recristallisation	γ $\xrightarrow{(c)}$ α α + β $\xrightarrow{(c)}$ α	γ + α $\xrightarrow{(b)}$ α	γ $\xrightarrow{(c)}$ γ + α $\xrightarrow{(a)}$ γ γ + β $\xrightarrow{(c)}$ γ + α $\xrightarrow{(a)}$ γ

* Phase définie par une étude sur monocristal (16)

a) acétone; b) benzène; c) chloroforme.

* Nous remercions le professeur J. DIDIER, directeur du laboratoire de Pétrographie de l'Université de Bretagne Occidentale, qui nous a permis l'utilisation du diffractomètre C.G.R. Théta 60 de son service.

TABLEAU II

DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES COMPLEXES $\{Me(NO_3)L_c\}$

Données \ Me^{2+}	Co^{2+}		Ni^{2+}	
	α	β	α	γ
a (Å)	9,91 ± 0,03	11,68 ± 0,04	10,18 ± 0,03	15,57 ± 0,05
b (Å)	13,53 ± 0,02	11,88 ± 0,02	13,18 ± 0,02	12,75 ± 0,07
c (Å)	12,74 ± 0,02	13,20 ± 0,04	12,80 ± 0,03	11,76 ± 0,03
	90°	90°	90°	113°20'± 10'
	94°50'± 10'	114°00 ± 10'	98°10'± 10'	96°45'± 30'
	90°	90°	90°	121°45'± 30'
V (Å^3)	1700 ± 15	1675 ± 20	1700 ± 15	1665 ± 20
d_{exp}	1,55 ± 0,03 (a)	1,55 ± 0,03 (a)	1,56 ± 0,03 (a)	1,56 ± 0,03 (a)
Z	4	4	4	4
d_{th}	1,56 ± 0,02	1,58 ± 0,02	1,56 ± 0,02	1,59 ± 0,02
Réflexions				
h o l	l = 2n	l = 2n	l = 2n	
o k o	k = 2n	k = 2n	k = 2n	
Groupe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$ ou P1
Symétrie	monoclinique	monoclinique	monoclinique	triclinique

(a) mesure effectuée par flottation d'un monocristal dans un mélange cyclohexane-bromoforme.

TABLEAU III

DEPOUILLEMENT D'UN DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE α + β $\{Co(NO_3)L_c\}$

I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	α		β	
		$d_{calc.}$ (Å)	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	h k l
31	10,689			10,670	110
100	9,869	9,875	100		
99	9,248	9,258	011		
15	8,459			8,463	011
6	7,975	7,976	110		
	7,938			7,938	110
5	7,806			7,803	111
21	6,973	6,971	111		
17	6,763	6,765	020		
5	5,940			5,940	020
10	5,749	5,746	012		
28	5,558	5,557	102		
6	5,375			5,377	012
13	5,192	5,201	121	5,190	120
	5,182			5,174	202
	5,027	5,022	12$\bar{1}$		
	4,936	4,937	200		
	4,822	4,810	11$\bar{2}$		
	4,752			4,744	212

I_o représente l'intensité maximale, de valeur arbitraire 100, des pics considérés.
I est l'intensité des raies de diffraction mesurée par rapport à I_o.

Dans les trois autres séries de composés $\{Me(NO_3)L\}$, la complexité est moindre; les résultats présentés succinctement sont les suivants (16) :

- la maille caractérisant tous les complexes avec L_a^- est triclinique;
- dans le cas de L_b^-, deux phases ont été identifiées; l'une δ (préparée dans l'acétone) cristallise dans le groupe d'espace P2/c ou Pc (Me^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}), l'autre ε (préparée dans l'alcool) appartient à la symétrie triclinique (Me^{2+} = Co^{2+}, Zn^{2+});
- quand L^- est L_d^-, une seule variété a été mise en évidence; elle est dénommée β par analogie des clichés de Weissemberg de ces dérivés avec ceux de l'espèce $\beta\{Me(NO_3)L_c\}$. Il n'est pas surprenant de pouvoir établir une telle relation d'isotypie : l'atome d'oxygène de la fonction morpholino, de masse atomique 16, peut facilement remplacer un groupement CH_2 de la fonction pipéridino, de masse 14, sans provoquer de perturbation fondamentale dans la structure.

IV.3. ETUDE DE LA COORDINATION DE NO_3^-

Si la distinction entre un nitrate ionique de symétrie D_{3h} et un nitrate coordiné de symétrie C_{2v} ou C_s est aisée, il n'en est pas de même de la détermination du mode exact de liaison. Les données relatives à la forme pontée par exemple sont encore rares et les quelques critères proposés n'ont, semble-t-il, qu'une valeur suggestive; dans ce cas, la détermination de la structure par diffraction X serait la seule voie d'accès à une conclusion rigoureuse. Cependant, puisque les liaisons bidentées et monodentées sont de loin les plus fréquentes, nous appliquerons à nos complexes les moyens d'identification développés dans la littérature pour différencier ces deux types de coordination; cette analyse a été cautionnée, a posteriori, par les résultats de l'étude cristallographique réalisée sur le dérivé $\{Co(NO_3)L_d\}$.

La polarisation de l'ion nitrate par l'ion métallique étant fonction du mode de liaison, il semblait logique d'accorder un certain crédit à la grandeur de la séparation des absorptions dans l'infrarouge situées aux fréquences les plus hautes (65). Il a été avancé (11) que ce renseignement, en fait, n'était guère utilisable; l'analogie des fréquences de vibration propres à NO_3^- (87), dans les complexes $\{Zn(NO_3)_2(py)_2\}$ où le nitrate est monodentate C_s (88) et $\{Zn(NO_3)_2(py)_3\}$ où ce même coordinat est bidentate C_s (89), renforce, si besoin était, cette prise de position. L'examen du lointain infrarouge serait d'ailleurs tout aussi inefficace pour une différentiation de ces deux modes de liaison (90).

Trois critères liés aux résultats, soit dans l'infrarouge, soit dans le Raman, peuvent être utilisés pour déterminer la coordination de NO_3^-. Dans le tableau IV, nous avons consigné les caractéristiques du nitrate dans les complexes $\{Me(NO_3)L_b\}$.

TABLEAU IV

POSITIONS (en cm^{-1}) DES ABSORPTIONS DANS L'INFRAROUGE ET LE RAMAN DUES AU NITRATE DANS LES COMPLEXES $\{Me(NO_3)L_b\}$

$\{Me(NO_3)L_b\}$ / Attribution(a)	Phase δ				Phase ε		
	Ni^{2+} IR	Co^{2+} IR	Zn^{2+} IR	Zn^{2+} R	Co^{2+} IR	Zn^{2+} IR	Zn^{2+} R
$\nu_1(A_2)$	1490	1488	1480	1479 M	1486	1472	1477 (Mf)
$\nu_4(B_1)$	1290	1288	1307	1294 Mf	1290	1307	*
$\Delta(\nu_1-\nu_4)$	200	200	177	185	196	165	
$\nu_2(A_1)$	1030	1027	1032	1031 tF	†	†	1034 tF
$\nu_6(B_2)$	810	812	815	815	812	815	809
$\nu_3(A_1)$ (b)	751	741 Mf	741 f	742	740 f	739 tf	*
$\nu_5(B_1)$ (b)	700	701 f	706 ép.	708	703 tf	709 ép.	712
$\nu_2+\nu_3$	1780	1767	1772		1768	1770	
$\nu_2+\nu_5$	1729	1726	1736		1730	1740	
$\Delta'\{(\nu_2+\nu_3)-(\nu_2+\nu_5)\}$	51	41	36		38	30	

a) Les assignements $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_6$ suivent ceux de C.C. ADDISON (86) pour un bidentate C_{2v}.

La précision sur la position de ν_3 et ν_5 est de ± 1 cm^{-1}.

† absorption masquée; * absorption trop faible pour être pointée.

Le choix de cette série de composés pour la présentation de nos résultats est motivé par les raisons suivantes :

- ces dérivés présentent l'avantage d'exister sous deux variétés cristallines;
- les variations observées au niveau des fréquences spécifiques de NO_3^- sont plus sensibles que dans la série $\{Me(NO_3)L_c\}$;
- seules ces espèces ont été étudiées par spectroscopie dans le Raman.

Remarque : Si le modèle C_{2v} est utilisé dans le tableau IV, les raisonnements formulés ci-après sont valables pour la symétrie C_s.

IV.3.1. Etude de la position des fréquences de combinaison $\nu_2 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_5$

Ce critère s'appuie sur le degré de l'interaction métal-nitrate qui serait croissant dans l'ordre ionique < monodentate < bidentate (66). La levée de dégénérescence du mode E' attribué à ν_4 dans la symétrie D_{3h} se traduit par un dédoublement de l'absorption correspondante, aisément perceptible au niveau des fréquences de combinaison. La séparation $\Delta\nu'$, d'autant plus importante que la distorsion par rapport à NO_3^- ionique est forte, peut alors être un guide du type de coordination. Avec les ions métalliques cobalt(II) et nickel(II), cet écart serait de 38 à 56 cm^{-1} pour un bidentate et de 10 à 26 cm^{-1} pour un monodentate. Les valeurs obtenues dans nos composés permettent de proposer pour tous une coordination bidentée.

Nous constatons cependant que pour un même ion métallique, les phases δ et ε ont des $\Delta\nu'$ distincts. Cette observation peut être interprétée compte tenu de la signification donnée à ce $\Delta\nu'$ et de la différentiation arbitraire d'un bidentate et d'un monodentate C_s : on peut donc penser qu'une asymétrie s'amorce ou s'accentue de la phase δ à la phase ε . Au vu des valeurs de $\Delta\nu'$ dans une même série de composés isotypes, il apparaît que cette asymétrie est également fonction de l'ion métallique ; l'ordre $\Delta\nu'$ (Ni) > $\Delta\nu'$ (Co) > $\Delta\nu'$ (Zn) établi pour nos dérivés serait en accord avec celui démontré par voie cristallographique (89) et vérifié au niveau

de la séparation des fréquences de combinaison pour les complexes $\{Me(NO_3)_2(py)_3\}$ (91) ($\Delta\nu'$ (Co) = 37 cm^{-1}; $\Delta\nu'$ (Zn) = 22 cm^{-1}).

Remarque : Ce même phénomène permettrait d'expliquer, pour les variétés α, β et γ $\{Me(NO_3)L_c\}$ et β $\{Me(NO_3)L_d\}$, la séquence $\Delta\nu'(\gamma) > \Delta\nu'(\alpha) > \Delta\nu'(\beta)$. Cette variation se vérifie correctement au niveau des absorptions métal-nitrate qui reflètent également le degré d'interaction (92) : les fréquences pointées à 248 cm^{-1} (γ), 245 cm^{-1} (α) et 241 cm^{-1} (β) dans le complexe $\{Co(NO_3)L_c\}$ pourraient être représentatives de la vibration d'une telle liaison si l'on se réfère aux attributions de NAKAMOTO et coll. (91) basées sur une deutériation de la pyridine dans le composé $\{Co(NO_3)_2(py)_3\}$ (ν(Co-O) = 238 cm^{-1}).

Selon ses auteurs eux-mêmes, cette méthode, et de façon plus générale la spectroscopie dans l'infrarouge, ne peut servir que de support à une analyse plus détaillée par étude dans le Raman.

IV.3.2. Etude des rapports de dépolarisation des trois absorptions dans le Raman situées aux fréquences les plus élevées (93).

D'après les calculs en coordonnées normales de HESTER et coll. (94,95), les modes vibrationnels spécifiques de ces absorptions fondamentales seront de symétries différentes selon le type de coordination de NO_3^-. Ces prévisions peuvent être résumées par le schéma suivant :

Fréquence croissante ←

Raie	I	II	III
Bidentate	$A_1(p)(\nu_1)$	$B_1(d)(\nu_4)$	$A_1(p)(\nu_2)$
Monodentate	$B_1(d)$	$A_1(p)$	$A_1(p)$

p = polarisé; d = dipolarisé.

Cette méthode n'a cependant pas apporté les résultats escomptés. En effet, les complexes du cobalt(II) et du nickel(II) subissent une décomposition par action du rayonnement produit par laser hélium-néon (λ = 6328 Å). Quant aux dérivés $\{Zn(NO_3)L_b\}$, ils conduisent après dissolution dans le chloroforme à des spectres mal résolus qui n'ont permis aucune mesure de polarisation.

IV.3.3. Etude de l'intensité de ces absorptions dans le Raman (11)

Cette méthode repose sur la corrélation qui a été établie entre la structure du coordinat nitrate et l'intensité relative des trois bandes dues aux vibrations des liaisons N-O. Un mode totalement symétrique tend,en effet,à donner la plus forte raie Raman. En conséquence, dans une espèce monodentée, la bande II ne serait en aucun cas la plus faible des trois. Par contre, pour une coordination bidentée, cette même bande, due alors à la vibration antisymétrique $N\text{-}O_I$ (95), serait faible et sans exception la moins intense; l'examen du tableau IV permet de proposer ce dernier mode de liaison dans les complexes $\{Zn(NO_3)L_b\}$.

Il apparaît cependant que la croissance des intensités dans le sens $I_{1300} < I_{1000} < I_{1500}$ (96) n'est pas rigoureusement respectée. Proposée pour un bidentate symétrique qui implique d'après les données structurales (11) une liaison $N\text{-}O_{II}$ (représentée par l'absorption située à 1500 cm^{-1}) plus courte que toute autre distance $N\text{-}O_I$, cette séquence pourrait subir quelque modification par suite de l'existence d'une asymétrie. Dans ce cas, la liaison $N\text{-}O_{II}$ n'est plus nécessairement la plus polarisable; l'absorption correspondante ne serait donc pas la plus intense.

L'ensemble de ces résultats permet de proposer une coordination bidentée de NO_3^- et de suggérer pour l'ensemble ion métallique-nitrate une forme asymétrique plus ou moins prononcée de type C_s, entité qui, jusqu'à présent, n'avait pu être mise en évidence dans un complexe qu'après détermination de la structure par diffraction X.

IV.4. ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DES COMPLEXES

Nous nous limiterons à la présentation des données utiles pour l'interprétation de l'arrangement structural.

IV.4.1. Résultats de la spectrométrie de masse

Quelle que soit la variété cristallographique de $\{Co(NO_3)L_b\}$, une structure dimère (M_{exp} = 770g, M_{th} = 770,4g) est à envisager.

IV.4.2. Résultats magnétiques et spectroscopiques dans le visible

- Si les valeurs des moments magnétiques des dérivés du cobalt(II), de 4,55 à 4,60 m.B.,sont quelque peu éloignées de celles caractérisant un entourage octaédrique régulier (4,7 - 5,2 m.B. (46)),des déformations importantes peuvent abaisser la symétrie de telle sorte qu'une valeur de 4,45 à 4,65 m.B. soit encore représentative d'une telle structure (97). Les complexes du nickel(II) possèdent des moments de 3,1 - 3,2 m.B.,typiques d'un environnement octaédrique.

- Les données spectroscopiques dans le visible renforcent incontestablement l'hypothèse d'une hexacoordinence. Si les spectres par réflectance des dérivés du nickel(II) sont tout à fait classiques pour un tel entourage, ceux du cobalt(II) méritent quelque attention; la figure 2 retrace l'allure spectrale du complexe $\varepsilon\{Co(NO_3)L_b\}$.

  . ν_1 est dédoublée;

  . l'absorption située à 13300 cm^{-1} est attribuée à la transition $^4T_{1g}$ (F) → $^4A_{2g}$ (F), le rapport ν_2/ν_1 étant voisin de 2 (98);

  . la principale bande d'absorption dans le visible est constituée de trois pics.

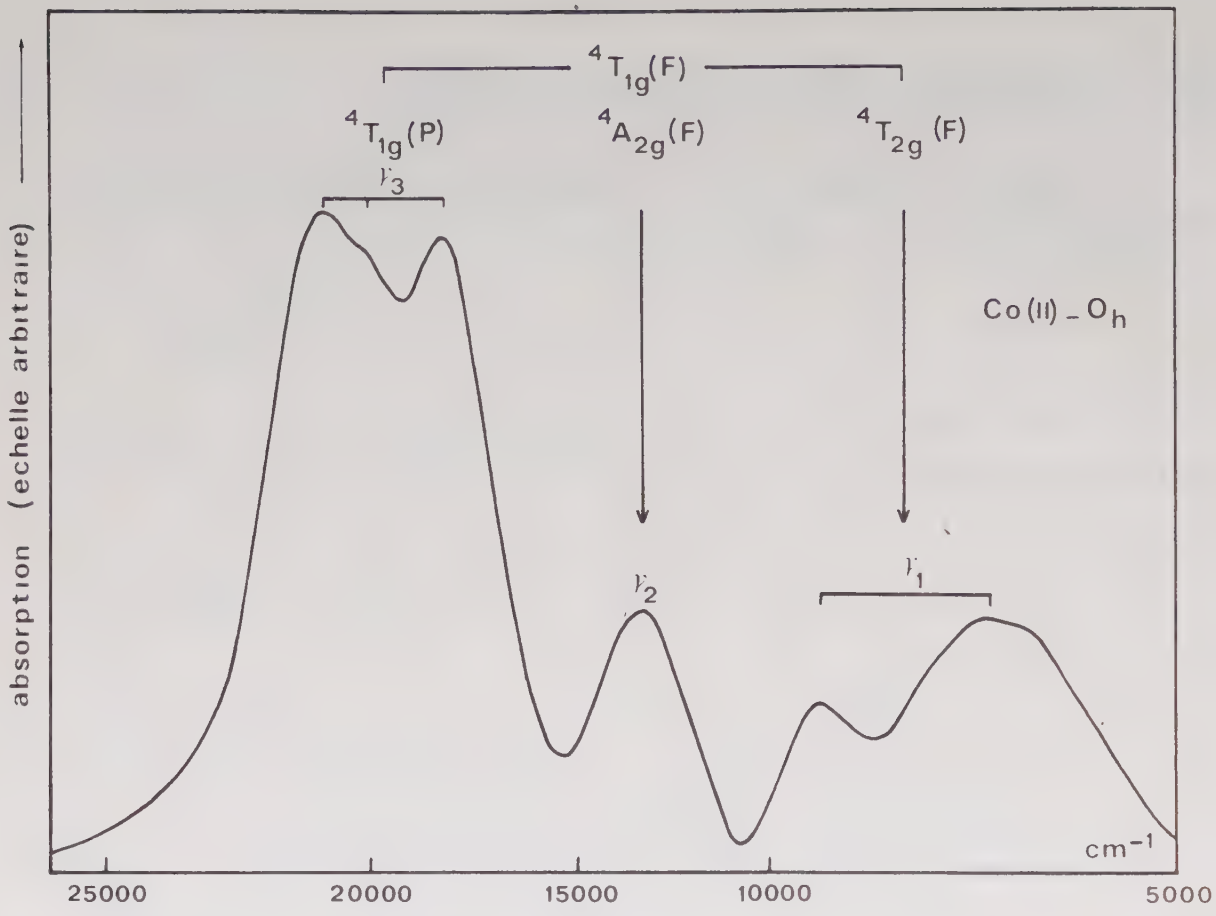


Figure 2 - Spectre électronique par réflectance de ε{$Co(NO_3)L_b$}

L'observation simultanée de plusieurs composantes au niveau de ν_1 et ν_3 n'est pas très fréquente. Toutefois une comparaison a pu être établie avec l'isomère violet {$Co(pyridine)_2Cl_2$} dans lequel le cobalt(II) est entouré octaédriquement de deux atomes d'azote et de quatre atomes de chlore formant une structure D_{2h} (99); les termes T_{1g} et T_{2g} dans la symétrie O_h subissent alors une levée de dégénérescence en B_{1g}, B_{2g} et B_{3g} (100), permettant d'expliquer les dédoublements signalés.

Remarque : Les variétés δ et ε posséderaient une stéréochimie globale analogue bien qu'à l'état solide les absorptions correspondant aux transitions d-d soient quelque peu différentes :

- *6700, 8600, 13800, 18900, 20300 et 21100 cm^{-1} pour la phase δ*
- *6400, 8800, 13300, 18700, 20200 et 21200 cm^{-1} pour la phase ε*

En solution dans le chloroforme, les systèmes de bandes relatifs à δ et ε sont identiques et superposables au spectre spécifique du solide ε. Cette situation se réflète également au niveau de l'absorption infrarouge ν(P→O) : si l'éclatement qui y est observé est de forme particulière à chaque variété en suspension dans le nujol, la solution du complexe dans $CHCl_3$ ne présente aucune différence, quelle que soit la phase dissoute.

IV.4.3. Résultats de RMN

Seuls les complexes diamagnétiques du zinc(II) avec les coordinats L_a^- et L_b^- se prêtent à une interprétation des données de résonance.

IV.4.3.1. Etude spectrale

Les figures 3 et 4 reproduisent les spectres obtenus par dissolution des solides dans le deutérochloroforme.

- l'analyse des signaux caractéristiques du dérivés $\{Zn(NO_3)L_a\}$ n'appelle aucune remarque particulière;
- dans le cas du complexe $\{Zn(NO_3)L_b\}$, le massif observé vers 3 ppm et composé d'au moins sept pics nécessite quelque commentaire :

  . l'intégration de cette zone, après attribution du singulet pointé à 3,23 ppm aux protons $COCH_2N(C_2H_5)_2$, permet de considérer ces signaux comme représentatifs des protons méthylènes fixés sur l'azote;
  . une irradiation des méthyles du groupement diéthylamino a pour effet une simplification du spectre avec apparition des deux pics bien résolus situés à la valeur moyenne de 2,84 ppm (c);
  . le phénomène de non-équivalence ainsi décelé disparaît par élévation de la température, d'où le quadruplet observé (d).

Dans le cas des nitratocomplexes, l'existence de ce processus d'échange, spécifique à la série contenant le coordinat L_b^- ($R = N(C_2H_5)_2$) plus encombré que L_a^- ($R = N(CH_3)_2$) pourrait être relié à une gêne stérique entre ce radical et NO_3^-. Remarquons que, contrairement aux dérivés $\{ZnClL_b\}$ (13), la non-équivalence n'est pas double.

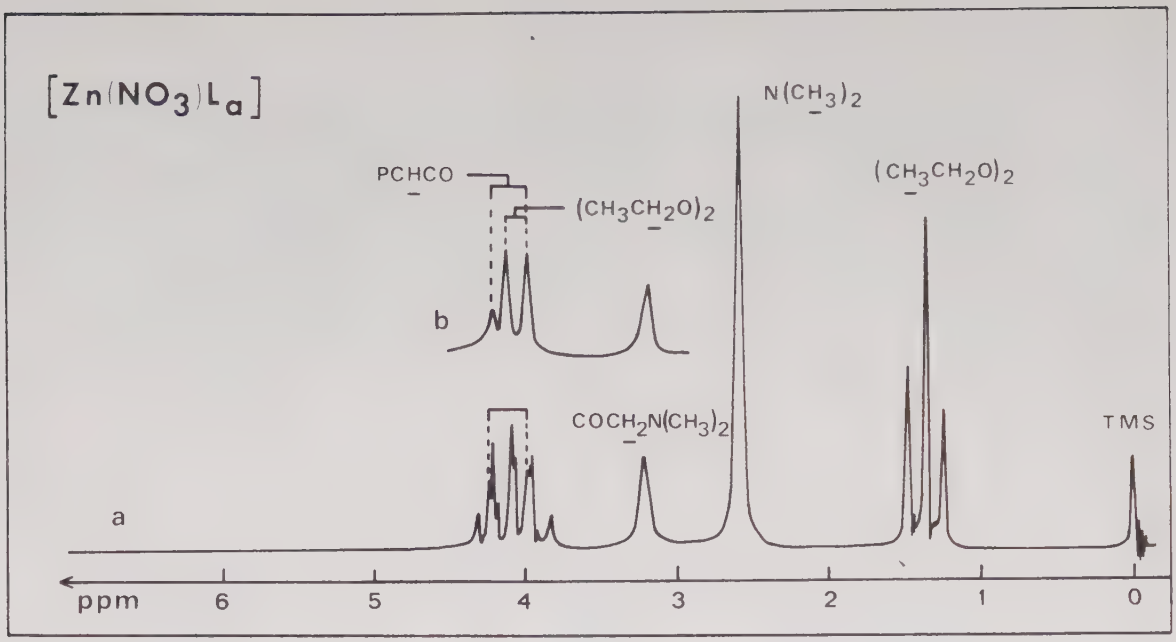


Figure 3

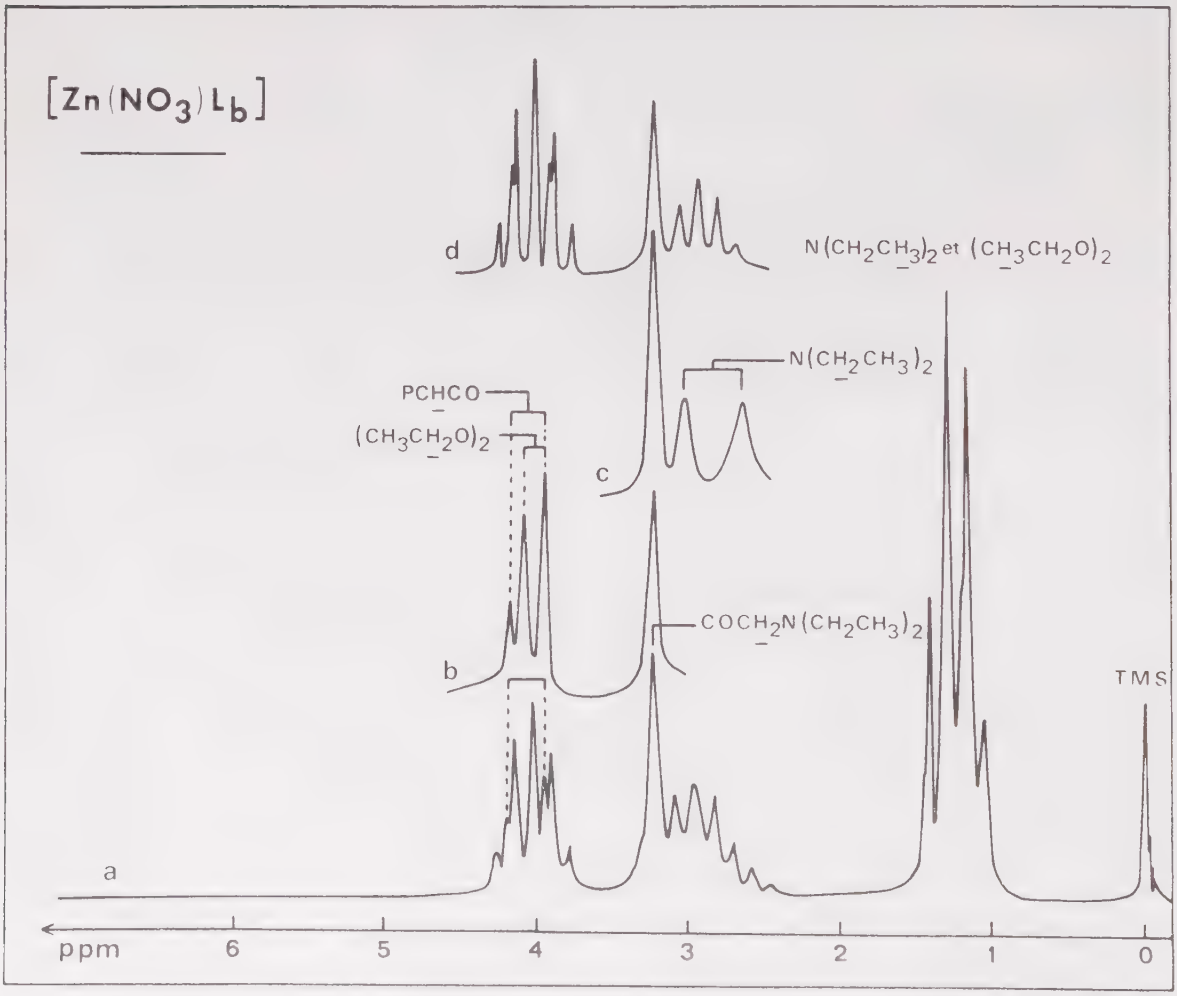
Spectres de R.M.N. de $[Zn(NO_3)L_a]$ en solution dans $CDCl_3$

a) à température ambiante

b) après irradiation des CH_3 des groupes éthoxy

c) après irradiation des CH_3 du groupement diéthylamino

d) à 60°C



IV.4.3.2. Etude du problème de la liaison de l'atome d'azote

Dans l'hypothèse d'une liaison du groupement amino, le pouvoir électro-attracteur du métal doit provoquer un déblindage des protons des radicaux fixés sur l'azote. A cet effet, considérons les valeurs des déplacements chimiques δ_1 et δ_2 caractéristiques de $N(CH_3)_2$ et $N(C_2H_5)_2$, d'une part dans la série {ZnXL} où d'après les résultats du chapitre I le coordinat organique est seulement bidenté ($\delta_1 \simeq 2,47$ ppm, $\delta_2 \simeq 2,95$ ppm), et d'autre part dans la série des nitratocomplexes ($\delta_1 = 2,56$ ppm, $\delta_2 = 2,84$ ppm). Un déblindage de 0,3 ppm par rapport au coordinat libre L_aH pourrait être significatif d'une liaison par l'azote bien qu'une différence de 0,1 ppm seulement soit notée dans les deux types de stéréochimie. Dans le cas des complexes contenant L_b^-, la variation ne s'effectue pas dans le sens attendu; cependant, comme les protons situés à proximité du centre donneur du coordinat peuvent être affectés par la coordination (101), une redistribution électronique au niveau de l'atome d'azote supposé lié, par suite d'un pompage d'électrons par effet inductif des méthyles de $N(C_2H_5)_2$, permettrait d'interpréter cette observation.

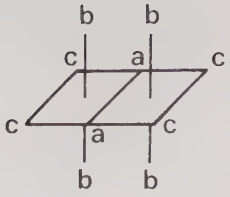
IV.4.4. Hypothèse de structure

Si l'on complète ces résultats par une analyse des données spectroscopiques dans l'infrarouge qui conduit à déceler, comme dans les chapitres précédents, la coordination de L^- au moins par ses deux atomes d'oxygène, il convient alors de proposer une hypothèse de structure. L'hexacoordinence de l'ion métallique dans l'entité dimère $\{Me(NO_3)L\}_2$ peut être atteinte par liaisons du nitrate bidenté et de L^- utilisant alors des trois sites de coordination. Puisque l'oxygène du carbonyle semble également participer à la formation d'un pont entre deux ions métalliques, l'arrangement le plus simple correspondrait à deux octaèdres accolés par une arête.

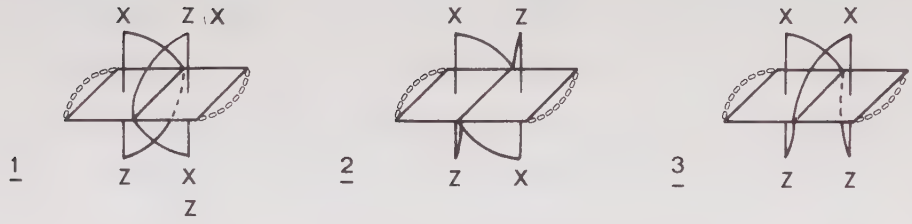
Selon les classes de sommets a, b ou c occupés par les atomes donneurs X, Y et Z du coordinat organique, quatre types d'isomères géométriques de type b a b, b a c, c a b et c a c sont à envisager (cf. figure 5). Sur les seize possibilités que nous avons dénombrées (Y étant positionné en a),certaines sont exclues si l'on admet :

$L^- = [(C_2H_5O)_2 POCHCOCH_2N(Q)]^-$

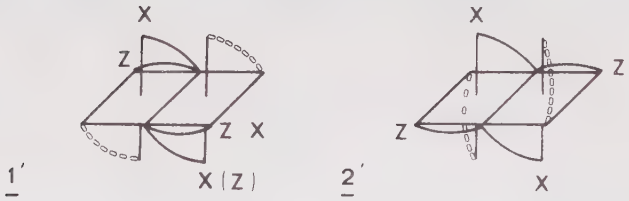
X Y Z



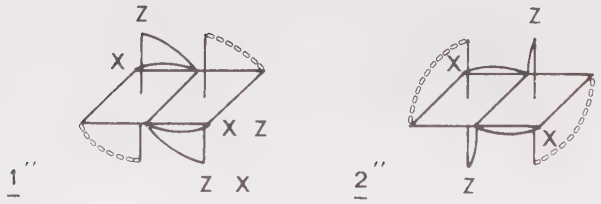
Isomères de type b a b



Isomères de type b a c



Isomères de type c a b



Isomère de type c a c

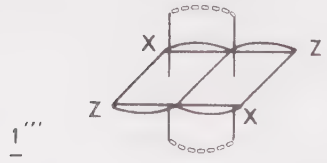


Figure 5 - Etude de l'isomérie géométrique

NO_3^-

- la nature bidentée de NO_3^- ; dans le modèle 1''', il serait ponté;
- l'analogie d'entourage des deux ions métalliques (les données spectroscopiques dans le visible ne permettent pas de déceler un mélange des chromophores CoO_6 et CoO_4N_2); les modèles 2,3,2' et 2'' non centrosymétriques sont incompatibles avec nos résultats.

En tenant compte de la nature des atomes donneurs, la description globale de l'arrangement sera de type C_{2h} si la molécule possède un centre de symétrie (6 possibilités) ou C_{2v} si elle n'en contient pas (4 possibilités). Le parallèle que nous avons pu établir lors de l'étude des transitions d-d n'était donc pas sans fondement.

IV.5. RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONCLUSION

La détermination de la structure du complexe $\{Co(NO_3)L_d\}$, réalisée par Madame M. LOUËR, du laboratoire du professeur D. GRANDJEAN, semble confirmer notre hypothèse. Au stade de l'affinement correspondant à un facteur résiduel de 18%, les caractéristiques principales sont les suivantes :

- l'entourage de l'ion métallique est pseudo-octaédrique;
- la molécule est dimère et centrosymétrique;
- le coordinat L^- est lié par ses trois atomes donneurs, l'oxygène du carbonyle étant ponté;
- la structure serait schématisée par 1'' dans laquelle une interaction entre le groupement amino et NO_3^- est possible.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette étude, nous avons analysé la réactivité des γ-amino β-cétophosphonates $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_2R$, R représentant le groupement amino, vis-à-vis de trois ions métalliques, cobalt(II), nickel(II) et zinc(II). Les données physico-chimiques relatives aux complexes isolés nous ont permis de proposer leur constitution. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit.

En incluant dans le milieu réactionnel un halogénure ou un nitrate métallique, les nouveaux composés de coordination ont été essentiellement définis en tant qu'entités dimères de stoechiométrie {MeXL}. Toutefois, avec l'ion perchlorate (et exceptionnellement nitrate), nous avons mis en évidence une association particulière de type $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$ dans laquelle ClO_4^- (ou NO_3^-) s'attribue le rôle de stabilisateur ionique.

La coordination s'effectue dans tous les cas par l'intermédiaire des atomes d'oxygène du phosphoryle et du carbonyle; seule la liaison de l'azote du groupement amino n'est pas systématique. En fait, cette sélectivité des centres donneurs de L^- n'est qu'une conséquence de la diversité des stéréochimies adoptées dans les trois séries de complexes $\{MeXL\}_2$:

- pour une coordinence de quatre, compte tenu de la contribution de X^-, deux sites de coordination de L^- sont prioritairement utilisés; le rôle de double pont reliant les deux tétraèdres par une arête a été attribué à l'oxygène du carbonyle;
- la pentacoordinence, décrite par une bipyramide trigonale de symétrie D_{3h}, implique l'intervention de l'atome d'azote; l'assemblage géométrique s'obtient également par partage de l'oxygène du CO entre deux ions métalliques;
- l'hexacoordinence, avec ce même module dimère, requiert les mêmes exigences que précédemment ; cependant le coordinat X^- est alors bidenté.

Nous avons précisé les facteurs qui influent sur le choix des nombres de coordination quatre et cinq. Si un encombrement minimum du coordinat organique est nécessaire pour accéder à une symétrie D_{3h}, la nature de l'ion métallique et celle du coordinat X^- agissent également comme contrôles de la stéréochimie. Nous avons rationnalisé les effets de ces trois paramètres en proposant pour chacun d'eux une séquence favorisant la coordinence de cinq par rapport à la symétrie tétraédrique, soit :

$$N(CH_2)_4O \simeq N(CH_2)_5 > N(C_2H_5)_2 > N(CH_3)_2$$

$$Co^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$$

$$Br^- > Cl^-$$

Une interférence de ces données permet d'expliquer en particulier la spécificité pour chaque ion métallique de la condition d'encombrement suffisant.

La stabilité préférentielle des complexes hydratés $\{Co(NCY)L_c(H_2O)\}$, isolés exclusivement avec le coordinat L_c^-, par rapport aux dérivés $\{Co(NCY)L_c\}$, serait liée à l'existence de liaisons hydrogène, formées entre la molécule d'eau et l'atome d'oxygène du groupement morpholino. La détection par infrarouge d'une liaison de coordination, bien que faible, permet de considérer ces complexes comme hexacoordinés.

Dans l'entité polynucléaire $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$, une interaction de même nature assure la cohésion de l'édifice cristallin; l'ion NO_3^- (et éventuellement ClO_4^-) sert alors d'accepteur au groupement hydroxyde.

La géométrie des complexes étudiés ne semble pas altérée après dissolution dans le chloroforme, exception faite des dérivés $\{Co(NCY)L_c\}$ pour lesquels une solvatation de l'espèce pentacoordinée a été mise en évidence.

Le maintien en solution de $CHCl_3$ de l'arrangement dimère des complexes tétraédriques {ZnXL} nous a permis d'utiliser la méthode de résonance magnétique nucléaire pour préciser le caractère structural de ces dérivés; les résultats semblent cohérents avec une configuration trans centrosymétrique en considérant une compétition des interactions stérique et électronique produites entre le coordinat X^- et le radical R. Par une étude en fonction de la température, du solvant et de la dilution, nous avons démontré, dans le cas des dérivés $\{ZnXL_a\}$, l'existence d'un phénomène d'échange intramoléculaire au niveau des méthyles fixés sur l'azote et des protons géminés du radical méthylène lié au carbonyle. La vitesse de cet échange est fonction du coordinat X^-; le processus s'accélère suivant la séquence NCO^-, Cl^-, Br^-, X^- ($X^- = I^-$, NCS^-, $NCSe^-$). Dans le cas des nitratocomplexes, le blocage de la libre rotation autour de la liaison C-N, observé seulement avec le groupement diéthylamino, corrobore l'influence d'une gêne stérique.

Nous avons replacé ces γ-amino β-cétophosphonates dans le cadre plus général de la réaction des β-cétophosphonates en présence d'ions métalliques. Les considérations stoechiométriques nous ont permis de préciser le caractère moins fort de notre coordinat par rapport à $(C_2H_5O)_2POCH_2COCH_3$ (3-5) et à $(CH_3O)_2POCH_2CON(CH_3)_2$ (6). Nous avons en outre souligné le rôle du groupement amino en prenant pour référence les travaux de COTTON et coll. (3-5) : les propriétés de donneur de la molécule organique se trouvent modifiées, que le troisième site de coordination ainsi introduit soit effectivement utilisé ou non. L'influence du groupement méthylène inséré dans le carbamoyl méthyl phosphonate se traduit essentiellement par la forme anionique et non plus neutre du coordinat correspondant.

La connaissance des géométries probables des complexes étudiés a été accessible essentiellement au travers des données spectroscopiques dans le visible; leur seule utilisation nécessite, malgré tout, une certaine prudence. Dans certains cas, une analyse incomplète des caractéristiques cristallographiques a complété avantageusement nos informations déduites d'un certain nombre de techniques usuelles. L'apport de cette méthode nous a permis :

- de préciser l'influence du benzène sur la recristallisation des dérivés halogénés $\{ZnXL_b\}$;
- d'établir des relations d'isotypie particulièrement utiles pour la détermination de l'arrangement stéréochimique des dérivés du zinc(II);
- de définir la formule chimique des espèces $\{Me_7(OH)_6(L)_6\}X_2$;
- de proposer une forme asymétrique bidentée au coordinat nitrate.

La confrontation de l'ensemble de nos résultats avec ceux obtenus par étude cristallographique complète d'un nitratocomplexe permet d'accorder un certain crédit aux méthodes d'investigation utilisées.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. STURTZ, Bull.Soc.chim.Fr.,1967,1345.
2. D.W. THOMPSON, Structure and Bonding, 1967,9,27.
3. F.A. COTTON et R.A. SCHUNN, J.amer.chem.Soc.,1963,85,2394.
4. F.A. COTTON, R. HUGEL et R. EISS, Inorg.Chem.,1968,7,18.
5. F.A. COTTON et B.H.C. WINQUIST, Inorg.Chem.,1970,9,688.
6. B.D. CATSIKIS et M.L. GOOD, J.inorg.nucl.Chem.,1974,36,1039.
7. T.H. SIDDALL, J.inorg.nucl.Chem.,1963,25,883.
8. T.H. SIDDALL, J.inorg.nucl.Chem.,1964,26,1991.
9. F.A. COTTON et G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New-York,3ème édition,1972.
10. E. BANNISTER et F.A. COTTON, J.chem.Soc.,1960,2276.
11. C.C. ADDISON, N. LOGAN, S.C. WALLWORK et C.D. GARNER, Quart.Rev.,1971,25,289.
12. M.T. YOUINOU et J.E. GUERCHAIS, J.Mol.Struct.,1973,18,93.
13. M.T. YOUINOU, J.E. GUERCHAIS et G. STURTZ, J.Mol.Struct.,1973,18,109.
14. M.T. YOUINOU et J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sc.,Paris,1974,278C,765.
15. M.T. YOUINOU et J.E. GUERCHAIS, J.C.S.Dalton, (soumis pour publication).
16. M.T. YOUINOU et J.E. GUERCHAIS, Inorg.nucl.Chem.Letters,(soumis pour publication)
17. M. BABOULENE, Thèse d'Université, Brest,1972.
18. H. MUSSO et H. JUNGE, Tetrahedron Letters,1966,4003.
19. R.J.H. CLARK et C.J. WILLIAMS, Inorg.Chem.,1965,4,350.
20. K. NAKAMOTO, C. UDOVICH et J. TAKEMOTO, J.amer.chem.Soc.,1970,92,3973.
21. D.M. ADAMS, "Metal-ligand and Related Vibrations", Edward Arnold,London,1967.
22. R.J.H. CLARK, Spectrochim.Acta,1965,21,955.
23. K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons,Inc.,New-York,2ème édition,1970.
24. A. SABATINI et I. BERTINI, Inorg.Chem.,1965,4,959.
25. J.L. BURMEISTER, Coord.Chem.Rev.,1968,3,225.
26. K.C. PATEL et D.L. GOLDBERG, J.inorg.nucl.Chem.,1972,34,637.

27. A.H. NORBURY et A.I.P. SINHA, Quart.Rev.,1970,24,69.
28. A.V. BUTCHER, D.J. PHILLIPS et J.P. REDFERN, J.chem.Soc.(A),1971,1640.
29. D. FORSTER et W. D. HORROCKS, Inorg.Chem.,1967,6,339.
30. C.M. HARRIS et E. SINN, J.inorg.nucl.Chem.,1968,30,2723.
31. G. MAVEL, R. MANKOWSKI-FAVELIER et G. STURTZ, J.Chim.phys.,1967,64,1686.
32. D. GATTEGNO, A.M. GIULIANI, M. BOSSA et G. RAMUNNI, J.C.S.Dalton,1973,1399.
33. J.G. RIESS, R.C. MULLER et M. POSTEL, Inorg.Chem.,1974,13,1802.
34. J.G. RIESS et L.G. HUBERT-PFALZGRAF, J.Chim.phys.,1973,70,646.
35. J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN,"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill,New-York,1959.
36. M.L. MARTIN et G.J. MARTIN, "Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire", Azoulay,Paris,1971.
37. V.L. GOEDKEN, J.V. QUAGLIANO et L.M. VALLARINO, Inorg.Chem.,1969,8,2331.
38. G.C. ALLEN et N.S. HUSH, Inorg.chem.,1967,6,4.
39. L.M. VALLARINO, V.L. GOEDKEN et J.V. QUAGLIANO, Inorg.Chem.,1973,12,102.
40. V.L. GOEDKEN, L.M. VALLARINO et J.V. QUAGLIANO, J.amer.chem.Soc., 1970,92,303.
41. F.K. ROSS et G.D. STUCKY, J.amer.chem.Soc.,1970,92,4538.
42. J.S. WOOD, dans "Progress in Inorganic Chemistry", par S.J. LIPPARD, Interscience Publishers,New-York,1972,vol.16,p.227.
43. F.K. ROSS et G.D. STUCKY, Inorg.Chem.,1969,8,2734.
44. Z. DORI et H.B. GRAY, Inorg.Chem.,1968,7,889.
45. M. CIAMPOLINI et I. BERTINI, J.chem.Soc.(A),1968,2241.
46. E.K. BAREFIELD, D.H. BUSCH et S.M. NELSON, Quart.Rev.,1968,22,457.
47. F. LIONS, I.G. DANCE et J. LEWIS, J.chem.Soc.(A),1967,565.
48. D. VENKAPPAYYA et D.H. BROWN, J.inorg.nucl.Chem.,1974,36,1023.
49. R.A. WALTON, Inorg.Chem.,1966,5,543.
50. K.L. BAKER et G.W.A. FOWLES, J.chem.Soc.(A),1968,801.
51. L.G. HUBERT-PFALZGRAF et J.G. RIESS, J.C.S.Dalton,1974,585.
52. S. AHUJA, a) J.inorg.nucl.Chem.,1967,29,2091;
b) Inorg.chim.Acta,1969,3,110.
53. D.A. BALDWIN, A.B.P. LEVER et R.V. PARISH, Inorg.Chem.,1969,8,107.
54. J.G. GIBSON et E.D. McKENZIE, J.chem.Soc.(A),1971,1029.
55. N.A. BAILEY, J.G. GIBSON et E.D. McKENZIE, Chem.Comm.,1969,741.
56. J. REEDIJK, W.L. DRIESSEN et W.L. GROENEVELD, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1969,88,1095.

57. B.N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers, New-York,1966.
58. V. SEIDL, O. KNOP et M. FALK, Canad.J.Chem.,1969,47,1361.
59. M. GOODGAME et P.J. HAYWARD, J.chem.Soc.(A),1971,3406.
60. G. BRUN, Rev.chim.Min.,1968,5,899.
61. F.A. COTTON, E. BANNISTER, R. BARNES et R.H. HOLM, Proc.chem.Soc.,1959,158.
62. E. BANNISTER et F.A. COTTON, J.chem.Soc.,1960,1878.
63. G. CHARLOT, "Les Méthodes de la Chimie Analytique", Masson et Cie, Paris,1966.
64. A. TURCO, C. PECILE et M. NICOLINI, J.chem.Soc.,1962,3008.
65. N.F. CURTIS et Y.M. CURTIS, Inorg.Chem.,1965,4,804.
66. A.B.P. LEVER, E. MANTOVANI et B.S. RAMASWAMY, Canad.J.Chem.,1971,49,1957.
67. B.J. HATHAWAY et A.E. UNDERHILL, J.chem.Soc.,1961,3091.
68. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,1964,245.
69. G.C. PIMENTEL et A.L. McCLELLAN, "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman & Cie, San Francisco and London,1960.
70. R.E. RUNDLE et M. PARASOL, J.chem.Phys.,1952,20,1487.
71. Z. KECKI, J. WITANOWSKI, K. AKST-LIPSZYC et S. MINC, Roczn.Chem., 1966,40,919.
72. C.W. REIMANN, Z. ZOCCHI, A.D. MIGHELL et A. SANTORO, Acta crystallogr., 1971,B27,2211.
73. M. MATHEW, G.J. PALENIK et G.R. CLARK, Inorg.Chem.,1973,12,446.
74. R.A. BAUER, W.R. ROBINSON et D.W. MARGERUM, Chem.Comm.,1973,289.
75. A.B.P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, Amsterdam,1968.
76. J. REEDIJK, P.W.N.M. VAN LEEUWEN et W.L. GROENEVELD, Rec.Trav.chim., Pays-Bas,1968,87,129.
77. C.S.G. PHILLIPS et R.J.P. WILLIAMS, "Chimie Minérale", traduit par V. HERAULT, Dunod, Paris, Tome 2,1971.
78. L.J. BLACKWELL, T.J. KING et A. MORRIS, Chem.Comm.,1973,644.
79. S.H. WHITLOW, Canad.J.Chem.,1974,52,198.
80. M.K. COOPER et R.S. NYHOLM, Chem.Comm.,1974,343.
81. C.D. GARNER, J. HILTON et S.C. WALLWORK, Acta crystallogr.,1969,A25,S,104.
82. A.F. CAMERON, D.W. TAYLOR et R.H. NUTTALL, J.C.S.Dalton,1972,58.

83. A.F. CAMERON et D.W. TAYLOR, Chem.Comm.,1971,129.
84. A.F. CAMERON, D.W. TAYLOR, R.H. NUTTALL, J.C.S.Dalton,1973,2130.
85. F. AKHTAR, F. HUQ et A.C. SKAPSKI, J.C.S.Dalton,1972,1353.
86. C.C. ADDISON et W.B. SIMPSON, J.Chem.Soc.,1965,598.
87. T.J. OUELLETTE et H.M. HAENDLER, Inorg.Chem.,1969,8,1777.
88. A.F. CAMERON, D.W. TAYLOR et R.H. NUTTALL, J.Chem.Soc.(A),1971,3402.
89. A.F. CAMERON, D.W. TAYLOR et R.H. NUTTALL, J.C.S.Dalton,1972,1603.
90. J.I. BULLOCK et F.W. PARRETT, Chem.Comm.,1969,157.
91. M. CHOCA, J.R. FERRARO et K. NAKAMOTO, J.C.S.Dalton,1972,2297.
92. E.J. DUFF, M.N. HUGHES et K.J. RUTT, J.Chem.Soc.(A),1969,2126.
93. C.C. ADDISON, D.W. AMOS, D. SUTTON et W.H.H. HOYLE, J.Chem.Soc.(A), 1967,808.
94. H. BRINTZINGER et R.E. HESTER, Inorg.Chem.,1966,5,980.
95. R.E. HESTER et W.E.L. GROSSMAN, Inorg.Chem.,1966,5,1308.
96. D.W. AMOS et G.W. FLEWETT, Spectrochim.Acta,1974,30A,453.
97. A.B.P. LEVER, Inorg.Chem.,1965,4,1042.
98. A.B.P. LEVER et D. OGDEN, J.Chem.Soc.(A),1967,2041.
99. J.D. DUNITZ, Acta Crystallogr.,1957,10,307.
100. J. FERGUSON, J.chem.Phys.,1960,32,533.
101. H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH et L. SAJUS, Bull.Soc.chim.,1969,1481.

Vu

Le Président du Jury :

Mr J. GUERCHAIS

Vu

Le Directeur
de l'UER Sciences
Exactes et Naturelles :

Mr P. SAUMAGNE

Vu et permis d'imprimer
BREST le 25 février 1975
Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale :

M. J. QUERRE